

**Synthese der
C2-, C7-Seitenketten und des Dibenzofurans des
Naturstoffs Fulcinerosid**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl. Chem. Markus Thiele
aus Homberg/Efze

Marburg / Lahn 2011

vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am: 21.10.2011
Hochschulkennziffer 1180

Erstgutachter: Prof. Dr. Ulrich Koert
Zweitgutachter: Prof. Dr. Gerhard Hilt
Tag der mündlichen Prüfung: 27.10.2011

**Synthese der
C2-, C7-Seitenketten und des Dibenzofurans
des Naturstoffs Fulcinerosid**

von

Markus Thiele

Marburg

2011

Danksagung

Die hier vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 2006 bis August 2011 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Ulrich Koert an der Philipps-Universität Marburg.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ulrich Koert für die hervorragende Unterstützung, die gute Betreuung sowie zahlreicher Anregungen und Diskussionen bei der Bearbeitung des Themas. Die exzellenten Arbeitsbedingungen, die freie Forschung und ein gut vorbereitetes Arbeitsgruppenseminar haben es mir ermöglicht, sowohl mein praktisches wie auch mein theoretischen Wissen enorm zu erweitern.

Ganz besonders möchte ich meinen Laborkollegen Fabian Dommershausen für die gesamte Zeit unserer „Laborehe“ danken. Für viele konstruktive Diskussionen über unser gemeinsames Projekt und die sehr angenehme, lustige und musikalische Zeit in unserem Labor.

Mario Dauber danke ich für die professionelle und freundliche Zusammenarbeit und seinen unermüdlichen Einsatz bei unserem Projekt. Ohne seine Hilfe bei der Nachschubsynthese wäre dieses Projekt niemals bis zu diesem Punkt gekommen.

Bei Dr. Narajan Karanjule und Ruben Bartholomäus möchte ich mich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit und die konstruktiven Diskussionen über unser gemeinsames Projekt bedanken. Ich wünsche Ruben Bartholomäus und Fabian Dommershausen viel Erfolg bei der weiteren Bearbeitung des Themas.

Bei Martina Pfeiffer möchte ich mich für die unzähligen Chemikalienbestellungen und die gute und schnelle Organisation der unterschiedlichsten Dinge bedanken.

Bei unseren zwei Auszubildenden Julian Heppner und Phillip Wilhelm möchte ich mich für die unerlässliche Nachschubsynthese und die freundliche Zusammenarbeit bedanken.

Bei Ute Düregger bedanke ich mich für die zahlreichen HPLC-Messungen und die Aufreinigung einiger wichtiger Verbindungen mit der präparativen-HPLC.

Allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Koert danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und für Anregungen bei aufgetretenen Problemstellungen. Es bleiben mir viele Kanufahrten, Fußballturniere und Drachenbootrennen in sehr guter Erinnerung

Des Weiteren möchte ich mich bei den analytischen Abteilungen der Philipps-Universität Marburg bedanken. Ganz besonders bei Frau Dr. Xiulan Xie für die vielen schwierigen und zeitintensiven NMR-Messungen, so wie bei allen anderen Mitarbeitern der NMR-Abteilung Gert Häde, Klaus Pützer, Alphonse Mbonimana und Dr. Roland Wagner.

Den Mitarbeitern der massenspektroskopischen Abteilung Jan Bamberger, Natalia Fritzner sowie Dr. Uwe Linne danke ich für die schnelle Durchführung der ESI-, APCI- und EI-Messungen, sowie einigen sehr aufwendigen HPLC-MS-Messungen bei der Aufklärung des Enantiomerenüberschusses der C2-Seitenkette.

Dr. Klaus Harms danke ich für die Auswertung meiner zahlreichen Kristallstrukturanalysen und den gut organisierten Methodenkurs zur Kristallstrukturanalyse.

Den Mitarbeitern der IT- und Elektronikwerkstatt Helmut Ruhwedel und Mario Rhiel danke ich für viele schnelle Reparaturen von Kryostaten, Rotationsverdampfern und anderen defekten Geräten.

Ich bedanke mich sehr herzlich bei allen Vertiefungs- und Bachelorstudenten Chemji Wu, Helene Unger, Mike Dischmann, Renè Sitt, Boris Hirsch, Nora Schirmel, Benedikt Wolfram, Jan Rossbach, Holger Pletsch und Christoph Böttner für den in dieser Zeit entstandenen Nachschub sowie die motivierte und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Andrè Breuning, Jonas Schwaben Boris Hirsch, Niels Münster und Fabian Dommershausen gilt mein Dank für das zügige und kritische Korrekturlesen meiner Arbeit.

Den Mitgliedern des AK Hilt danke ich für eine schöne Kanutour 2009, viele Fußballturniere, eine freundliche Arbeitskreisnachbarschaft und die bereitwillige Weitergabe von Chemikalien.

Dr. Lars Robbel danke ich für neun Jahre Abendprogramm und eine wunderbare Zeit nach Laborschluss in Bauerbach mit sehr guten Filmen und unterhaltsamen Gesprächen.

Meiner Freundin Tanja Hagenauer danke ich für die nötige Ruhe und das Gleichgewicht und die schönste Zeit mit ihr die ich bisher in meinem Leben haben durfte.

Großer Dank gilt meiner Familie, die durch moralische und finanzielle Unterstützung mein Studium und letztendlich auch diesen Abschluss ermöglichte.

Verwendete Abkürzungen

abs.	absolut
AcOH	Essigsäure
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation
b	Breit
ber.	Berechnet
BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Bn	benzyl
(BPin) ₂	Bis(pinacolato)diboron
Bu	butyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -butyl
(<i>t</i> Bu) ₂ Si(OTf) ₂	Di-(<i>tert</i> -butylsilyl)bis(trifluormethansulfonat)
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
calcd.	calculated
COSY	correlation spectroscopy
Cy	Cyclohexyl
CSA	Camphersulfonsäure
d	Tag(e), Dublett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzoquinon
dest.	Destilliert
DET	Diethyltartrat
DIAD	Diisopropyl azodicarboxylat
DIBAH	Di- <i>iso</i> -propylaluminiumhydrid
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamine
diss.	dissociation
DMAP	Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMP	Dess-Martin-Periodinan

Abkürzungsverzeichnis

DMSO	Dimethylsulfoxid
dr.	Diastereomerenverhältnis
DTBBP	2-(Di- <i>tert</i> -butyl)-biphenylphosphine
dtbpy	4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-dipyridine
ee	Enantiomerenüberschuß
El	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrosprayionisation (MS)
Et	ethyl
EtOAc	Essigsäureethylester
eq	Äquivalente
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
hPa	Hektopascal (Druck)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie
HV	Hochvakuum
(+)- β -(Ipc) ₂ BCl	Chlor-Diisopinocampheylboran
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	Katalytisch
KHF ₂	Kaliumhydrogendifluorid
KHMDS	Kalium bis(trimethylsilyl)amid
LDBBA	Lithium Diisobutyl- <i>tert</i> -butoxyaluminumhydrid
LiHMDS	Lithium bis(trimethylsilyl)amid
m	Multiplett (NMR)
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	molar
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure

Abkürzungsverzeichnis

Me	methyl
min	Minute
MNBA	2-Methyl-6-nitrobenzoesäureanhydrid
MOM	Methoxymethyl
MS	Massenspektrometrie
Ms	Mesyl
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
MTPPB	Methyl-(triphenylphosphin) bromide
MTSH	1-Methyl-1 <i>H</i> -tetrazol-5-thiol
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
NaHMDS	Natrium bis(trimethylsilyl)amid
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NOESY	Nuclearer Overhauser Effect Spectroscopy
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OAc	Acetyl
OR	optical rotation
Ph	Phenyl
PMB	<i>para</i> -Methoxybenzyl
ppm	parts per million
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph ₃ P	Triphenylphosphan
Ph ₃ PCH ₃ Br	Methyl-triphenylphosphinbromid
Pin	Pinacol
PivCl	Pivalinsäurechlorid
PMHS	Polymethylhydrosiloxan
PPTS	Pyridinium- <i>para</i> -toluolsulfonsäure
Pr	propyl
(<i>i</i> Pr) ₂ Si(Cl) ₂	Di- <i>iso</i> -propyldichlorsilan
PTSH	1-Phenyl-1 <i>H</i> -tetrazol-5-thiol
q	Quartett

Abkürzungsverzeichnis

R_f	Retentionsfaktor
r.t.	room temperature
s	Singulett (NMR), starke Intensität (IR)
t	tertiär, Triplett (NMR)
TBAF	<i>Tetra-n</i> -butyl-ammoniumfluorid
TBAI	<i>Tetra-n</i> -butyl-ammoniumiodid
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethyl
TEA	Triethylamin
TES	Triethylsilyl
TESCI	Triethylsilylchlorid
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TLC	thin layer chromatography
TMS	Tetramethylsilylan
t_R	Retentionszeit
UV/VIS	ultraviolet/visible spectroscopy
X	undefinierte Atomgruppe
w	geringe Intensität (IR)
z	Ladung
λ	Wellenlänge
μW	Mikrowelle

1. Einleitung	1
1.2 Fulcinerosid	2
1.3 Dibenzofurane in Naturstoffen	4
1.4 Dibenzofuransynthesen	6
1.4.1 Dibenzofuransynthesen durch Bildung des Furanrings	6
1.4.2 Dibenzofuransynthesen durch C-C-Knüpfung	7
1.4.3 Dibenzofuransynthesen durch gleichzeitige C-C- und C-O-Bindungsknüpfung	9
1.5 Seitenketten in Naturstoffen	11
2. Syntheseplanung	15
2.1 Retrosynthese von Fulcinerosid	15
2.2 Retrosynthese des Dibenzofurans mittels <i>meta</i> -selektiver Borylierung (Borylierungsroute)	17
2.3 Retrosynthese des Dibenzofurans 55 durch selektiver Bromierung der C-2- und C-8-Position (Bromierungsroute)	19
2.4 Retrosynthese des Dibenzofurans 62 mittels selektiver Formylierung der C-2-Position (Formylierungsroute)	21
2.5 Retrosynthese der C2-Seitenkette von Fulcinerosid (1)	21
2.6 Retrosynthese der C7-Seitenkette von Fulcinerosid (1)	22
2.6.1 Retrosynthese des Aldehyds 70	23
2.6.2 Retrosynthese des Sulfons 71	23
2.6.3 Retrosynthese des PMB-Ethers 49 und 91 bzw. des Stannans 57	24
3. Synthesedurchführung	25
3.1 Synthese des Dibenzofurans 45 und des Ethylesters 52	25
3.1.1 Synthese des Dibenzofurans 45 mittels <i>meta</i> -selektiver Borylierung (Borylierungsroute)	25
3.1.2 Synthese des Ethylestere 52 der C2-Seitenkette	27
3.1.3 Synthese des Phenyloxepinons 86.	28
3.1.4 Die <i>meta</i> -selektive Borylierung	30
3.1.5 Die Suzuki-Kreuzkupplung	31
3.1.6 Synthese der Nonaflato 46 und 47	32
3.1.7 Synthese des Dibenzofurans 45	35

3.2	Synthese des Dibenzofurans 102 mittels selektiver Bromierung (Bromierungsroute)	37
3.2.1	Synthese des dibromierten Dibenzofurans 100	37
3.2.2	Synthese des Dibenzofurans 102	40
3.3	Synthese der geschützten Aglyca 115 und 116 und des Sulfons 65 (Formylierungsroute)	43
3.3.1	Synthese des formylierten Dibenzofurans 64	43
3.3.2	Synthese der verkürzten C2-Seitenkette dem Sulfon 65	45
3.3.3	Synthese des Triflats 63	46
3.3.4	Synthese der Aldehyde 62 und 113	50
3.3.5	Synthese des geschützten Aglycons 115 und 116	52
3.4	Synthese der C7-Seitenkette von Fulicinerosid (1)	55
3.4.1	Synthese des Aldehyds 70	55
3.4.2	Synthese des Sulfons 71	59
3.4.3	Synthese des Sulfons 41	61
3.4.4	Synthese der PMB-Ether 49 und 91 und des Stannans 57	67
4.	Zusammenfassung und Ausblick	71
4.1	Zusammenfassung	71
4.2	Summary	71
4.2.1	Summary of the borylation route and the ethylester 52	71
4.2.2	Summary of the bromination route	74
4.2.3	Summary of the formylation route and the sulfone 65	75
4.2.4	Summary of the C7-side chain route	78
4.3	Ausblick	81
5.	Experimenteller Teil	83
5.1	Versuchsbeschreibungen	87
5.1.1	Synthesen der Borylierungsroute und des Ethylesters (52)	87
5.1.2	Synthese des Ethylesters 52 der C2-Seitenkette	108
5.1.3	Synthesen der Bromierungsroute	112
5.1.4	Synthesen der Formylierungsroute	124
5.1.5	Synthese der verkürzten C2-Seitenkette des Sulfons 65	147
5.1.6	Synthese der C7-Seitenkette von Fulicinerosid (1)	152

6. Literaturverzeichnis	207
7. Anhang	214
7.1 Kristallstrukturdaten	214
7.1.1 Kristallstrukturdaten des bromierten Biphenyls 51	214
7.1.2 Kristallstrukturdaten des Dibenzofurans 100	229
7.1.3 Kristallstrukturdaten des Dibenzofurans 64	240
7.1.4 Kristallstrukturdaten des Dieesters 125	257
7.1.5 Kristallstrukturdaten des Sulfons 71	268
7.1.6 Kristallstrukturdaten des Esters 140	278

1. Einleitung

Die Synthese neu entdeckter Naturstoffe mit interessanten biologischen und möglichen medizinischen Eigenschaften spielt in der organischen Chemie seit der Mitte des 19. Jahrhunderts eine zentrale Rolle^[1]. Ging es in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts hauptsächlich um die Strukturaufklärung in der synthetischen Arbeit, so ist dies heute auf Grund moderner mehrdimensionaler Kernresonanzspektroskopie und röntgenkristallographischer Methoden nicht mehr das primäre Ziel einer Naturstoffsynthese. Irrtümer diesbezüglich finden sich jedoch noch häufig auch am Ende des 20. Jahrhunderts, wie der Fall des Naturstoffs Diazonamid A zeigt.^[2,3] In der Folgezeit wurde die Entdeckung und Entwicklung neuer Synthesemethoden zur Darstellung komplexer und enantiomerenreiner Naturstoffe immer wichtiger. Woodward und Corey zeigten ab der Mitte des 20. Jahrhunderts, dass das Verständnis für komplexe Moleküle sich durch gedankliche Zerlegung auf einfache Moleküle zurückführen lässt.^[4-6] Mit diesem Wissen versucht man heute biologische und pharmazeutisch interessante und komplexe Naturstoffe enantiomerenrein zu synthetisieren oder durch gezielte Synthese zu modifizieren, um die Wirksamkeit in biologischen Systemen zu erhöhen.^[7] Für die pharmazeutische Industrie hat die Totalsynthese einen weiteren Vorteil. Mit ihrer Hilfe lassen sich leicht Bibliotheken von Derivaten einiger bereits synthetisierter Naturstoffe oder biologisch wirksamer Verbindungen darstellen, aus denen dann noch wirksamere oder selektivere Entwicklungskandidaten entstehen.

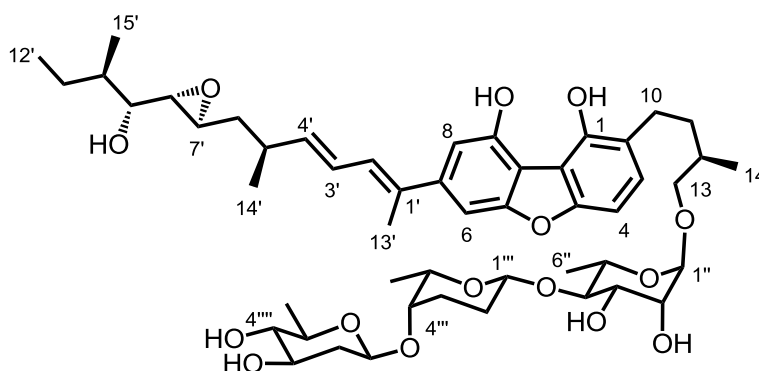
Eine weitere Bedeutung der Naturstoffsynthese, lässt sich am Beispiel des gegen Brustkrebs hochwirksamen Naturstoffs Taxol erklären. Dieser Naturstoff, der aus der Rinde pazifischer Eibe gewonnen wurde, wäre ohne einen partial-synthetischen Zugang in einer für diese Baumart ökologischen Katastrophe geendet.^[8] Naturstoffe wie Indigo oder Vanillin werden jährlich im 10.000-Tonnen Maßstab hergestellt.

Heutzutage sind dem organischen Chemiker prinzipiell keine Strukturelemente verschlossen, wie sich auch am jüngsten Beispiel des Pyrrolopyrrol-Substruktur der Chinocycline zeigte, die im Arbeitskreis Koert erfolgreich synthetisiert werden

konnte und die bisher nur in diesen Naturstoffen zu finden war.^[9,10] Häufig treten bei Naturstoffsynthesen spezielle und nicht immer sofort erkennbare Syntheseprobleme auf. Die Lösung solcher Probleme führte nicht selten zur Entwicklung neuer Synthesemethoden, deren praktischer Nutzen ob in Industriellen Prozessen oder bei der Grundlagenforschung der Universitäten schon häufig eine Anwendung gefunden hat.

1.2 Fulcinerosid

2005 extrahierte die Arbeitsgruppe um T. Řezanka *et al.* auf der Suche nach Verbindungen mit interessanten biologischen und strukturellen Eigenschaften aus dem Schleimpilz *Fuligo cinerea* eine neue Verbindung, die sie Fulcinerosid (**1**) nannten.^[11]

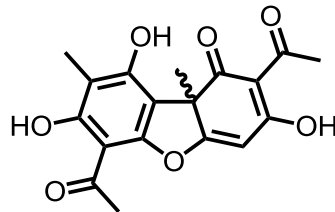


Fulcinerosid (1)

Abb. 1: Strukturformel von Fulcinerosid (**1**) mit Nummerierungsschemata.

Nur in wenigen Artikeln wurde bisher über neuartig isolierte Verbindungen von *Fuligo* Spezies berichtet.^[12] Während der Suche nach sekundär Metaboliten von Myxomyceten, wurden aus den Fruchtkörpern mehrfach ungesättigte und nicht methylunterbrochene Mehrfachfettsäuren isoliert. Eine weitere Myxomycetespezies enthielt eine Mehrfachverzweigte Fettsäure und ihre vier Glycoside.^[13]

Das Vorhandensein von Dibenzofuranmetaboliten, zu denen auch Fulcinerosid (1) gehört, wurde bisher nur in Flechten beobachtet. Zu diesen gehört auch die bekannte Usninsäure (2),^[14,15] die eine kommerzielle Vermarktung in der Medizin sowie in Parfums und Kosmetik gefunden hat (Abb.: 2).



Usninsäure (2)

Abb. 2: (9b-S/R) Usninsäure (2).

Ihre Verwendung lässt sich auf ihre antimikrobe Aktivität gegenüber menschlichen und pflanzlichen Erregern zurückführen. Usninsäure (2) zeigt antivirale, antiproliferale, antiinflammatorische und antianalgetische Aktivität.^[16]

Der Schleimpilz *Fulgio cinerea* (Schwein.) Morgan gehört zur Klasse der Myxomyceten, welche ungefähr 500 Spezies umfassen (Abb. 3).



Abb. 3: Schleimpilz *Fulgio cinerea* (Schwein.) Morgan.

Diese Pilzart nimmt die Form eines gelborangen Tropfens an, mit einer weißen borstigen Sporenmasse im Inneren. Myxomyceten leben auf feuchten Böden, zersetzen Holz und Dung und hüllen ihre Nahrung ein, während dessen sie Enzyme absondern, die die Nahrung zerkleinern und deren Produkte sie resorbieren. Ein Schleimpilz ist vom tierischen Zweig der Taxonomie eine Abspaltung der Evolution eines Zellkerns, der wiederum Pilze hervorbringt. Der Lebenszyklus eines Schleimpilzes ist komplex, endet aber letztendlich mit einem Zusammenschluss von Zellen, die ihre Zellwände auflösen und ein Sporentierchen, eine Plasmodia bilden.^[17-20]

Die Gruppe von T. Řezanka führte einige Studien zu den antimikrobakteriellen und antiviralen Aktivitäten von Fulcinerosid (**1**) durch. Es ergab sich eine Inhibierung des Wachstums von *Gram-positiven* Bakterien *Staphylococcus aureus* und *Bacillus subtilis*. Des Weiteren wurden, wenn auch in bescheidener Aktivität, Wirkungen gegenüber *Gram-negativen* Bakterien sowie gegen Hefen nachgewiesen. Antitumoraktivitätstests von Fulcinerosid (**1**) zeigten eine Inhibierung gegenüber Wurzelhalstumoren.

Die interessanten strukturellen Eigenarten wie das Aglycon und im speziellen das mehrfach substituierte Dibenzofuran so wie das Trisaccharid von Fulcinerosid (**1**) sind eine Herausforderung für die organische Synthese. Zurzeit gibt es noch keine Totalsynthese dieses Naturstoffs.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass in der vorliegenden Arbeit keine Angaben zu der Synthese des Trisaccharides gemacht werden, da dies Gegenstand der Promotionsarbeit von Fabian Dommershausen ist.

1.3 Dibenzofurane in Naturstoffen

Dibenzofurane finden sich in verschiedenen Naturstoffen. Zu ihnen gehört neben den erwähnten Naturstoffen wie Fulcinerosid (**1**) und Usninsäure (**2**) auch Penioflavin (**3**),^[21] ψ -Rhodomyrtoxin (**4**),^[22] Cannabifuran (**5**),^[23,24] Ruscodibenzofuran (**6**),^[25] Karnatakafuran A (**7**) und B (**8**),^[26] sowie Achyrofuran (**9**),^[27] perchlorierte Dibenzofurane wie AB0022A (**10**)^[28] und Pannaricsäure-6-methylester (**11**)^[29](Abb. 4).

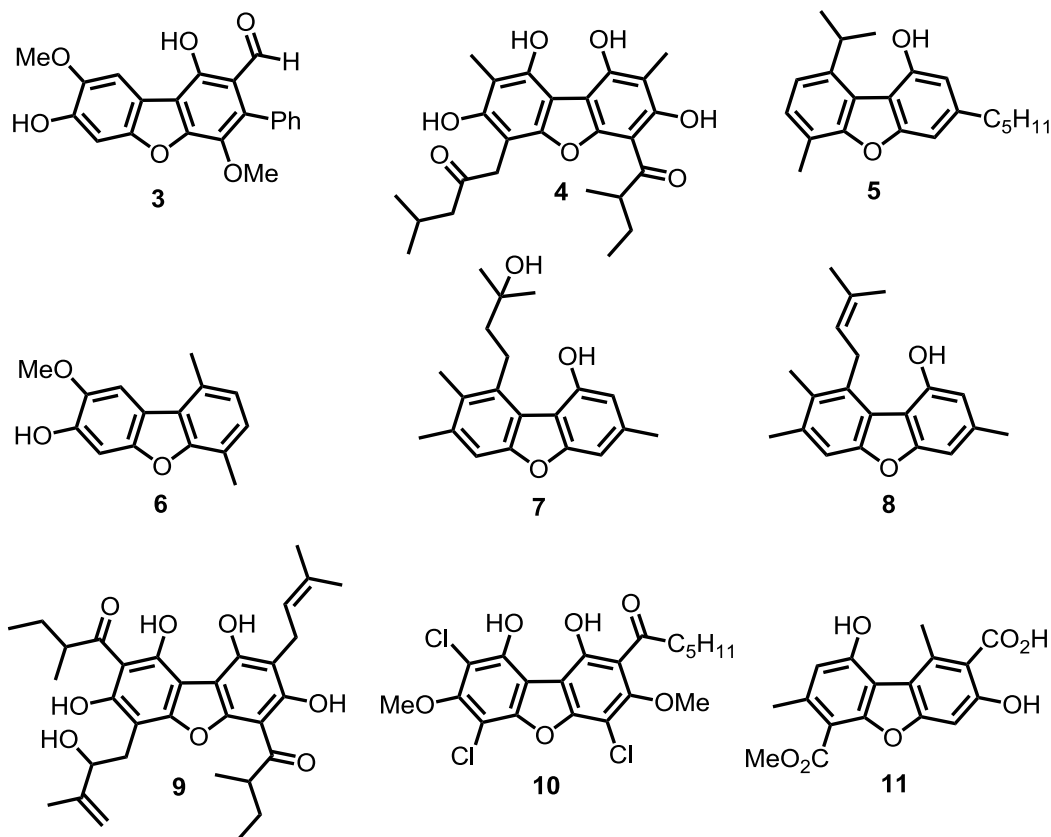


Abb. 4: Naturstoffe mit Dibenzofurangerüst.

Die meisten Naturstoffe mit einem Dibenzofurangerüst kommen nicht nur als Sekundärmetaboliten in Flechten und Schleimpilzen oder höheren Pilzen vor (**1**, **2**, **3**, **7**, **8** und **10**, **11**), sondern manche finden sich auch in Pflanzen (**4**, **5**, **6** und **9**) wie das Cannabifuran (**5**) welches aus Hanf extrahiert wurde oder das ψ -Rhodomyrtol (**4**), welches in australischer Fingerkirsche enthalten ist.

Von einigen der hier genannten Naturstoffe existieren Totalsynthesen. Der Aufbau des Dibenzofurans dieser Naturstoffe wird im nächsten Kapitel (1.4 Dibenzofuransynthesen) diskutiert.

1.4 Dibenzofuransynthesen

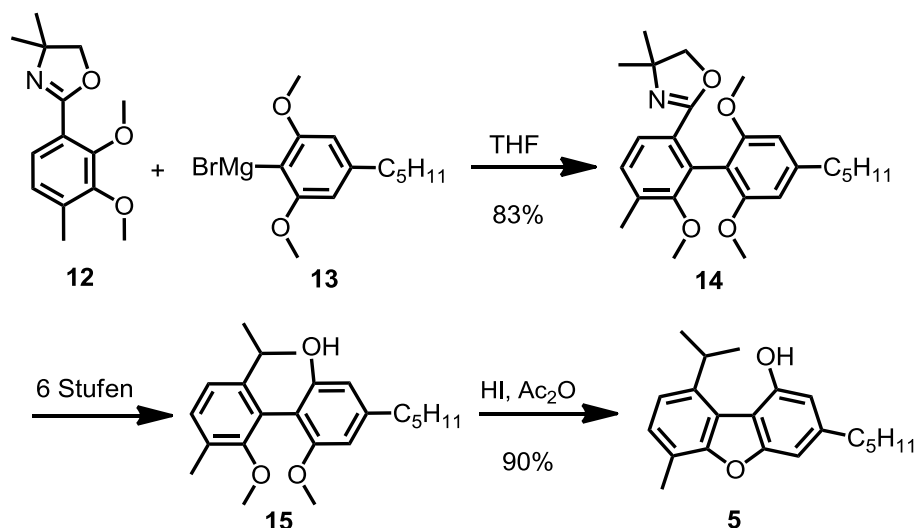
Die Synthese von Dibenzofuranen kann man in drei Kategorien einteilen, wovon die Älteste und auch am häufigsten verwendete Methode die Synthese durch Bildung des Furanrings ist.

Zum einen durch die Knüpfung einer C-O-Bindung, einer C-C-Bindung oder die gleichzeitige Knüpfung einer C-C- und einer C-O-Bindung.

Des Weiteren ist noch die Annelierung von Benzo[*b*]furanen sowie die Umlagerung anderer Ringsysteme zu Dibenzofuranen bekannt.

1.4.1 Dibenzofuransynthesen durch Bildung des Furanrings

Die Bildung des Furanrings durch Bildung einer C-O-Bindung ausgehend von Biphenylen ist eine weit verbreitete Methode. Dies wird meistens durch einen säureinduzierten Ringschluss von 2,2'-Dihydroxy- bzw. säurelabile 2,2'-Dimethoxybiphenylen induziert. Die für einen solchen Furanringschluss verwendeten Reagenzien sind starke Säuren wie Brom-^[30] oder Iodwasserstoffsäure^[31]. Der Ringschluss benötigt trotz dieser recht harschen Bedingungen oftmals noch eine nicht unerhebliche Temperaturerhöhung. Die Nachteile liegen auf der Hand: Diese Dibenzofuranbildungsmethode ist für säurelabile Funktionen nicht zugänglich. Schema 1 zeigt diese Furanringschluss-Methode als finalen Schritt in der Totalsynthese von Cannabifuran (**4**).^[24]



Schema 1: Cannabifuransynthese (5) von C. A. Salemink.

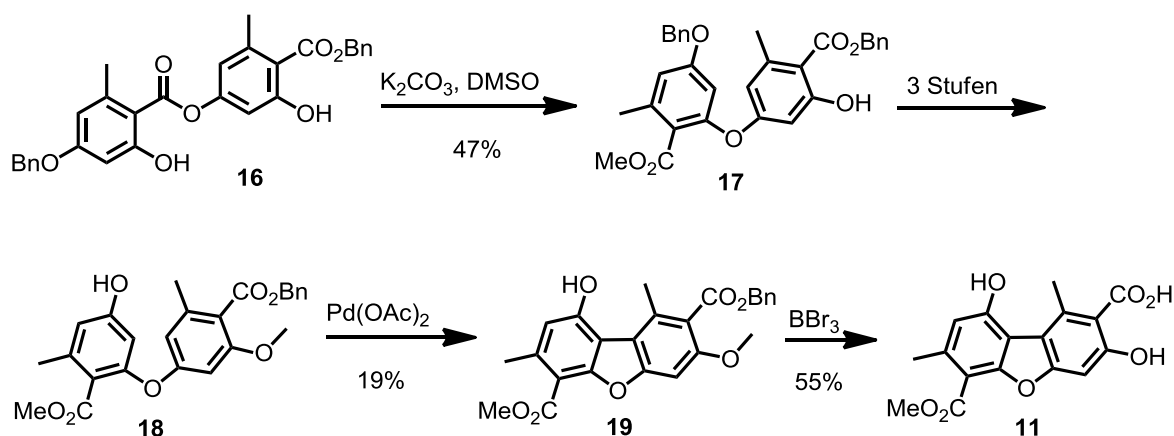
Mit Hilfe der Isotopenmarkierung war es möglich den Mechanismus dieser säureinduzierten Furanbildung am Beispiel von 2,4,2'-Trihydroxybiphenyl zu 3-Hydroxydibenzofuran zu klären. Durch Säureinduktion erfolgt zuerst die Protonierung des elektronenreicheren Aromaten. Anschließend erfolgt ein nucleophiler Angriff der benachbarten Hydroxygruppe mit nachfolgender Eliminierung von Wasser und Bildung des Furanrings. Durch Deprotonierung kommt es zur rearomatisierung des elektronenreicheren Rings.^[32]

Andere Methoden zur Bildung des Dibenzofuranringschlusses bei Biphenylen wie z.B. mit 2-Acetyl-2'-iodbiphenyl die im basischen zum Dibenzofuran schließen oder die *in situ* Erzeugung von Diazzoniumsalzen aus z.B. 2-Amino-2'-methoxybiphenyl, sind ebenfalls in der Literatur beschrieben, in der Praxis aber bedeutungslos.^[33,34]

1.4.2 Dibenzofuransynthesen durch C-C-Knüpfung

Vorläufer bei der Bildung des Furanrings z.B. bei der Cannabifuransynthese war eine C-C-Bindungsknüpfung zum Biphenyl. Dies stellt auch zugleich eine weitere häufig praktizierte Methode da. Der klassische Weg ist dabei die kupferkatalysierte

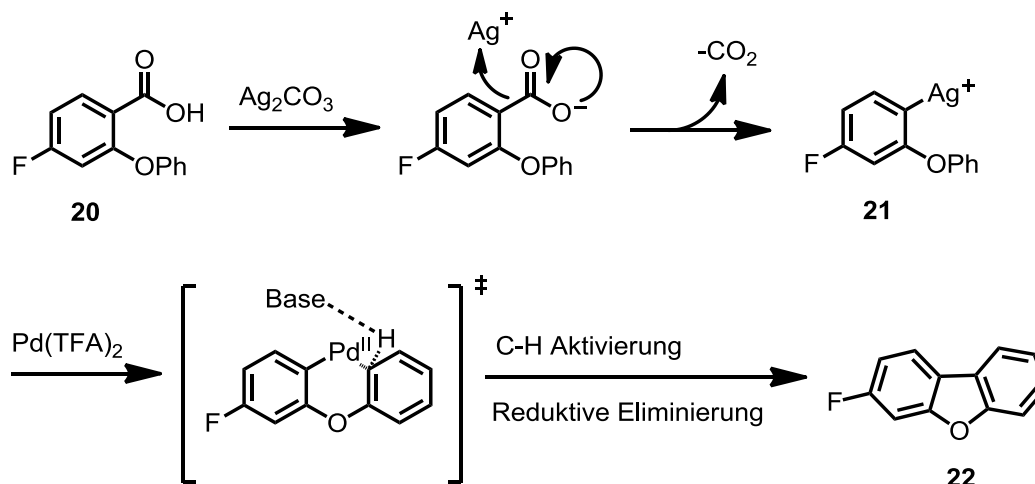
Ullmann-Kupplung von 2,2'-Diiododiphenylethern zu den entsprechenden Dibenzofuranen^[35-38] Beobachtet wurde, dass die Kupplungsausbeuten der Iodide sehr viel höher sind als die der Bromide. Es gibt aber auch modernere Methoden der Ullmann-Kupplung mit Chloriden. Hierfür werden allerdings katalytische Mengen Palladium statt Kupfer benötigt.^[39] Bei der Totalsynthese von Pannaricsäure-6-methylster^[29] wurde zuerst der Biphenylether durch eine intramolekulare Smiles Umlagerung gebildet und in einem späteren Schritt eine C-C-Knüpfung mit Palladium(II)-acetat im sauren Medium durch C-H-Aktivierung. Hierfür eignen sich Carbonsäuren wie z.B. Essigsäure, Trifluoressigsäure, Pivalinsäure oder Methansulfonsäure (Schema 2).



Schema 2: Schlüsselschritte der Totalsynthese von Pannaricsäure-6-methylester (**11**).

Bei den meisten C-C-Bindungsknüpfungen werden äquimolare Mengen der Palladiumspezies benötigt, was den synthetischen Wert dieser Methode deutlich mindert. Von 2-Bromdiphenylethern ausgehend existiert jedoch eine Syntheseroute, bei der auch katalytische Palladiummengen gute bis sehr gute Ausbeuten erzielen.^[40]

Eine moderne Methode einer C-C-Bindungsknüpfung bei Dibenzofuranen mittels C-H-Aktivierung wurden von Glorius *et al.* entwickelt (Schema 3).^[41]

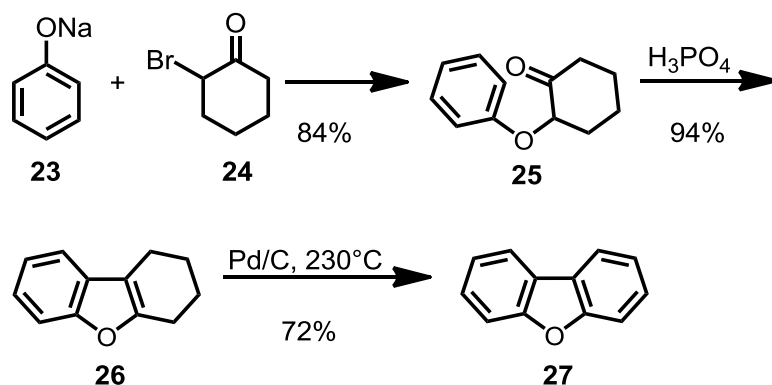


Schema 3: Palladium katalysierte Tandemreaktion zum Dibenzofuran **22**.

Nach der Bildung des Arylethers wird die C-C-Bindungsknüpfung nicht mit Hilfe eines Halogens oder einer pseudohalogenen Abgangsgruppe gebildet. Zur Funktionalisierung dient hier eine Carboxylgruppe, die unter basischen Bedingungen mit Silbercarbonat decarboxiliert. Um die Position weiter zu funktionalisieren sitzt anschließend an dieser Stelle das Silberkation. Durch Transmetallierung auf Palladium erfolgt die Bildung der C-C-Bindungsknüpfung über eine C-H-Aktivierung. Diese Methode benötigt zwar nur katalytische Mengen Palladium, dafür aber drei Äquivalente Silberacetat und Temperaturen von 150 °C.

1.4.3 Dibenzofuransynthesen durch gleichzeitige C-C- und C-O-Bindungsknüpfung

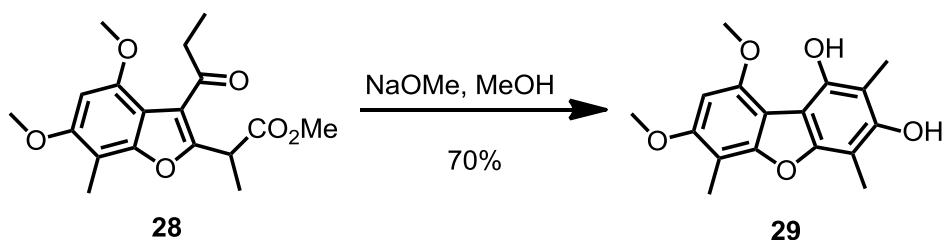
Es seien an dieser Stelle noch zwei weitere Methoden zur Bildung von Dibenzofuranen erwähnt. Die Dibenzofuransynthese mittels gleichzeitiger Knüpfung einer C-O- sowie einer C-C-Bindung. Die Feist-Benary-Dibenzofuransynthese, ausgehend von 2-Halocyclohexanon und Cyclohexa-1,3-dion, ist eine davon.^[42-44] Eine andere Kondensationssynthese wurde von Trippett *et al.* entwickelt (Schema 4).



Schema 4: Kondensationsreaktion zum Dibenzofuran **27** nach Trippett.

Ausgehend von Natriumphenolat (**23**) und 2-Brom-cyclohexanon (**24**) führt dies zunächst zur Bildung des Biphenylethers **25** und anschließend unter Säureeinwirkung ebenfalls zu einem Dibenzofuranvorläufer **26**.^[45] Beide Methoden haben jedoch den Nachteil, dass nach der Kondensation eine oxidative Aromatisierung des zweiten Rings zum Dibenzofuran **27** bei nicht moderaten Bedingungen erfolgen muss.

Weitere Kondensationsreaktionen zur Darstellung von Dibenzofuranen ausgehend von Benzofuranen sind Annelierungsreaktionen, z.B. eine intramolekulare Claisen-Kondensation wie bei der Synthese von 7,9-Dimethoxy-2,4,6-trimethyldibenzofuran-1,3-diol (Schema 5).^[46]



Schema 5: Annelierungsreaktion zum Dibenzofuran **29**.

1.5 Seitenketten in Naturstoffen

Seitenketten finden sich in vielen verschiedenen Naturstoffen. Eine der bekanntesten Beispiele hierfür ist die Seitenkette am Porphyrinring des Chlorophylls (**30** und **31**) der sogenannte Propansäurephytylester (Abb. 5).

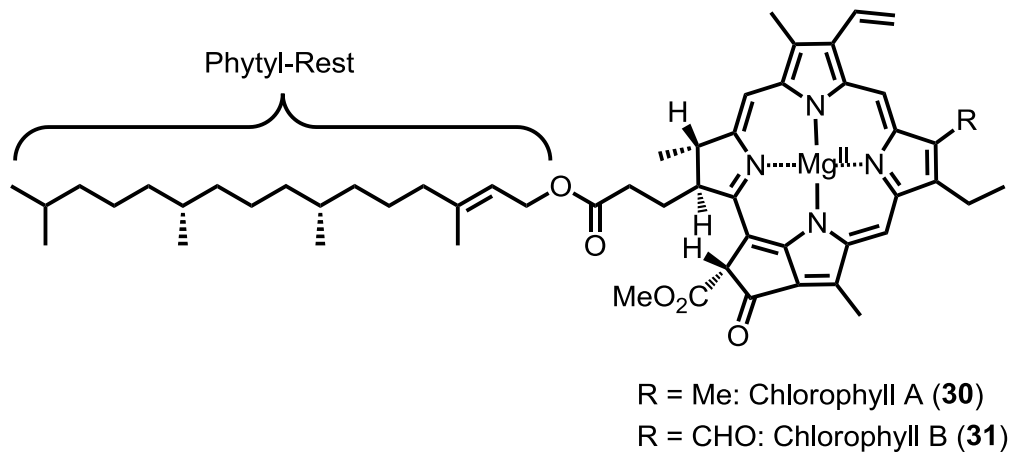


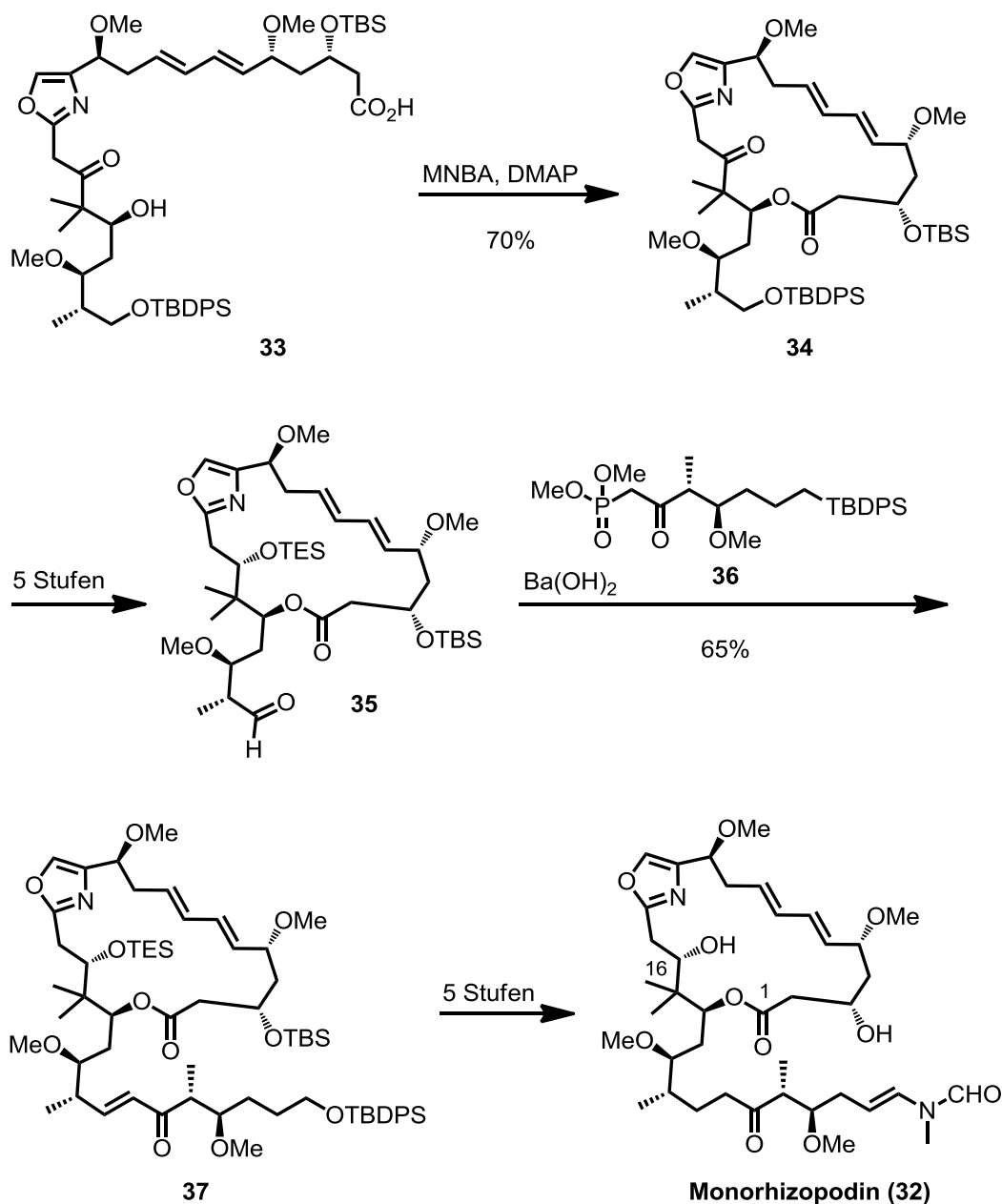
Abb. 5: Strukturformel von Chlorophyll A und B

Dieser Phytolrest ($C_{20}H_{39}OH$ =Phytol) hat zwei Stereozentren und ist auf Grund seines lipophilen Charakters für dessen gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verantwortlich. Der Porphyrinring hat hydrophile Eigenschaften, dadurch besitzt das Chlorophyllmolekül auch polaren Charakter. Dies ist bedeutungsvoll für die Orientierung der Moleküle in den Thylakoidmembranen der Chloroplasten. Der Phytolrest kann eng mit Phospholipid- oder Carotinoidmolekülen der Membran verknüpft werden, der Porphyrinring dagegen ist den Proteinmolekülen zugewandt.^[47]

Die erste Totalsynthese des Chlorophylls stammt von Woodward aus dem Jahre 1960 und führt die Phytolkette in einen der letzten drei Schritte durch Veresterung ein^[48]

Es existieren eine ganze Reihe von Naturstoffen die eine oder mehrere Seitenketten besitzen, doch nur bei wenigen ist auch die Funktion ihrer Seitenkette bekannt.

Schon vor Jahren wurden Polyketide als reiche Quelle neuer molekularer Architektur bezeichnet. Zu dieser neuen Klasse von Naturstoffen gehören auch das Monorhizopodin (**32**) und das 16-*epi* Monorhizopodin (**33**), das 1993 aus Myxobakterien (*Myxococcus stipitatus*) isoliert wurde. Dieser Naturstoff zeigt eine Aktivitäten gegen verschiedene Krebszelllinien im unteren Nanomolaren Bereich und inhibiert die Polymerisation von Actin.^[49-51] 2011 wurde dieser Naturstoff und sein Epimer von Nicolaou *et al.* erstmals synthetisiert (Schema 6).^[52] Bei Monorhizopodin handelt es sich um ein 19-gliedriges Macrolacton, welches an der C-18 Position eine Enamid Seitenkette besitzt. Einer der Schlüsselschritte der Nicolaou-Synthese ist eine Macrolactonisierung. Durch den Ringschluss des Macrolactons entsteht an der Position C-18 auch der Anfang der Seitenkette. In den folgenden Stufen wird diese Seitenkette noch verlängert. Schlüsselschritt ist hierbei eine Horner-Wadsworth-Emmons-Olefinierung. Die Einführung des Enamids erfolgt zum Schluss.

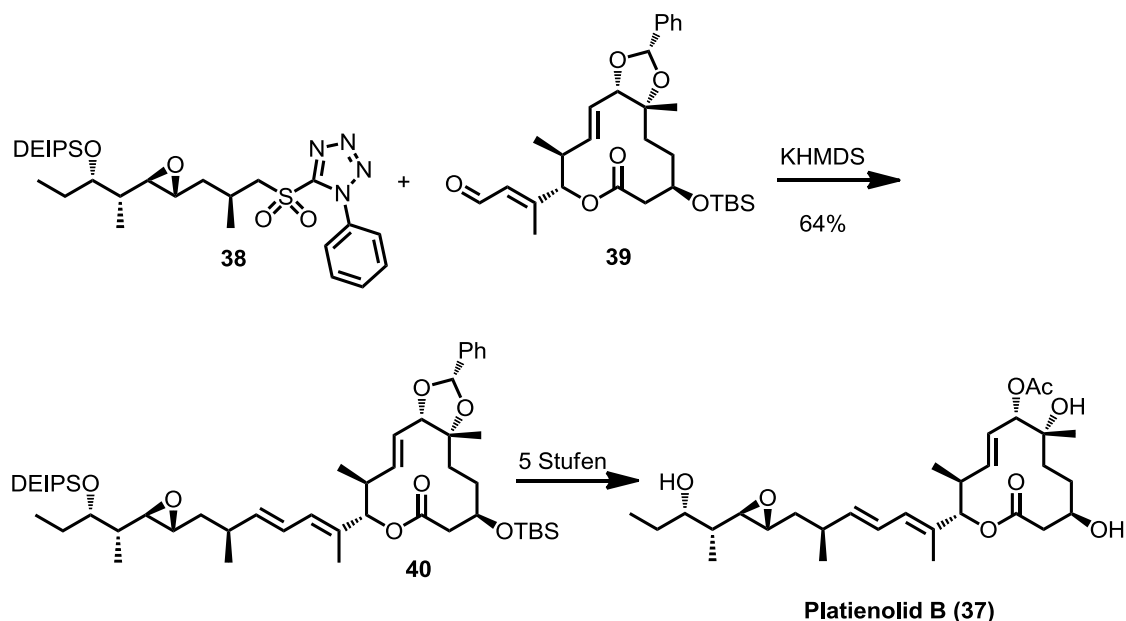


Schema 6: Aufbau der Seitenkette des Naturstoffs Monorhizopodin (32).

Mit dieser Synthese sollte geklärt werden ob es sich bei der postulierten Struktur des Naturstoffs wirklich um ein Monomer oder um das Dimer Rizopodin handelt, welches durch Dimerisierung mit sich selbst entstehen könnte. Die biologischen Studien des Monorhizopodin und das 16-*epi* Monorhizopodin zeigten wie erwartet eine starke Inhibierung der Actin Polymerisation auf Grund des Enamids der Seitenkette. Um die Existenz des Dimers Rizopodin und eine mögliche biologische

Wirksamkeit zu testen bedarf es jedoch noch einer Totalsynthese des Dimers und weiterer Studien.

Sehr ähnliche Seitenketten wie die von Fulcineroside (**1**) existieren auch in anderen Naturstoffen. Einer davon ist Pladienolid B (**37**), der aus *Streptomyces platensis* Mer-11107 extrahiert wurde.^[53,54] Auch dieser Naturstoff und seine sieben Derivate zeigen starke Inhibierung verschiedener menschlicher Krebszelllinien, nachgewiesen durch COMPARE Analysen. Die erste Totalsynthese für Pladienolid B (**37**) und D (**38**), welches die beiden Derivate mit dem niedrigsten IC₅₀ Wert waren, wurde von Kotake *et al.* 2007 veröffentlicht (Schema 7).^[55] Die Einführung der Seitenkette mit Epoxid erfolgte auf einer späten Stufe der Synthese mit Hilfe einer Julia-Kocienski-Olefinierung an den 12-Ring Makrolit, um die Letzte der zwei (*E*)-selektiven konjugierten Doppelbindungen aufzubauen.



Schema 7: Finaler Schlüsselschritt bei der Totalsynthese von Pladienolid B (**37**).

2. Syntheseplanung

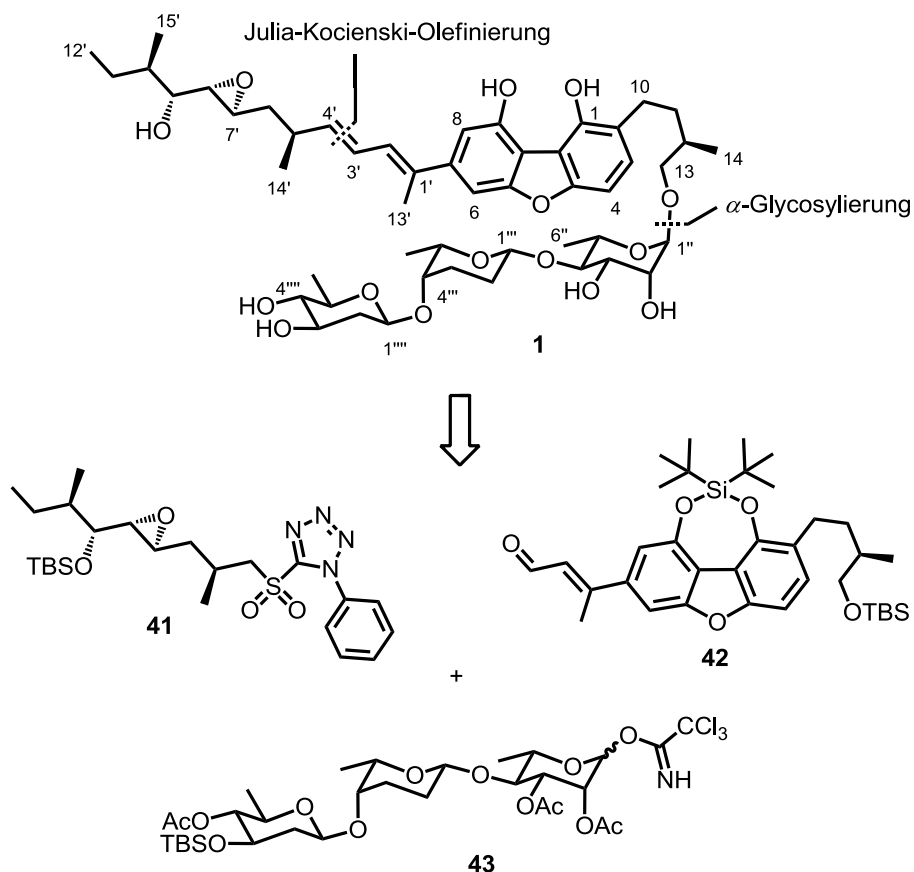
2.1 Retrosynthese von Fulcinerosid

Die Marburger Retrosynthese von Fulcinerosid (**1**) beruht auf zwei Schnitten zwischen C-3' und C-4', der so genannten C7-Seitenkette und zwischen C-13 und C-1'' dem Dibenzofuran und dem Trisaccarid (Schema 8).

Der Schnitt in der C7-Seitenkette wurde in der zweiten (*E*)-selektiven konjugierten Doppelbindung gemacht. Diese (*E*)-selektive konjugierte Doppelbindung sollte mit dem Sulfon **41** und der Aldehydfunktion des Dibenzofurans **42** mittels einer Julia-Kociensky-Olefinierung aufgebaut werden.^[56,57] Bei der Verknüpfung könnte das Epoxid zwischen C-7' und C-8' bereits aufgebaut sein und mit eingeführt werden

Das Trisaccarid **43**, welches aus den Zuckern α -L-Rhamnose (**44**), β -L-Rhodinose (**45**) und β -D-Olivose (**46**) besteht, soll über eine α -Glycosylierung mit dem primären Alkohol der so genannten C2-Seitenkette verknüpft werden.^[58]

Die Schutzgruppen sollten so gewählt werden, dass sie sich, wie im Fall der Acetatschutzgruppen des Trisaccarids **41**, zum einen die α -Glycosylierung steuern und sich zum anderen in einem bzw. zwei Schritten abspalten lassen. Nach den erfolgten Verknüpfungen wären somit alle funktionellen Gruppen eingeführt und nach dem finalen Entschützen könnte der Naturstoff Fulcinerosid (**1**) erhalten werden.



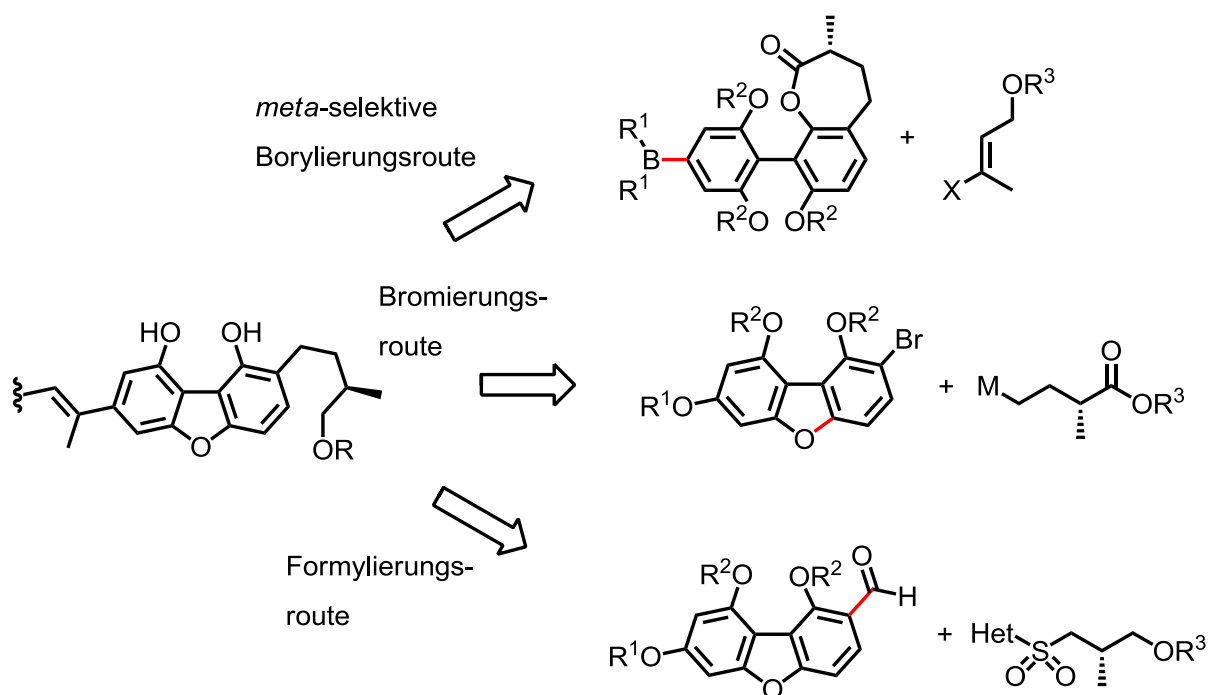
Schema 8: Retrosynthese von Fulcinerosid (**1**) mit Nummerierungsschemata.

Die größte Herausforderung war die Synthese des hochfunktionalisierten Dibenzofurans **42**. Hierfür wurden zunächst drei mögliche Syntheserouten erdacht (Schema 9).

Für die *meta*-selektive Borylierungsrouten sollte der retrosynthetische Schnitt zwischen der späteren C-7-Position des Dibenzofurans und der C7-Seitenkette gemacht werden. Die selektive Borylierung dieser Position könnte mit Hilfe eines Iridiumkatalysators und einer Borverbindung erfolgen. Der Furanringschluss könnte auf einer späteren Stufe erfolgen.

Bei der Bromierungsroute sollte der retrosynthetische Schnitt beim Furanring gemacht werden. Der Ringschluss zum Dibenzofuran könnte bei dieser Route auf einer frühen Stufe erfolgen. Die Bromierung der späteren C-2-Position würde bei dieser Syntheseroute einen weiteren Schlüsselschritt darstellen.

Bei der Formylierungsroute könnte der retrosynthetische Schnitt zwischen der späteren C-2-Position und der C2-Seitenkette gemacht werden. Die Formylierung dieser Position könnte mit Hilfe einer selektiven Formylierungsreaktion erfolgen. Der Dibenzofuranringschluss könnte hier auf einer frühen Synthesestufe erfolgen.

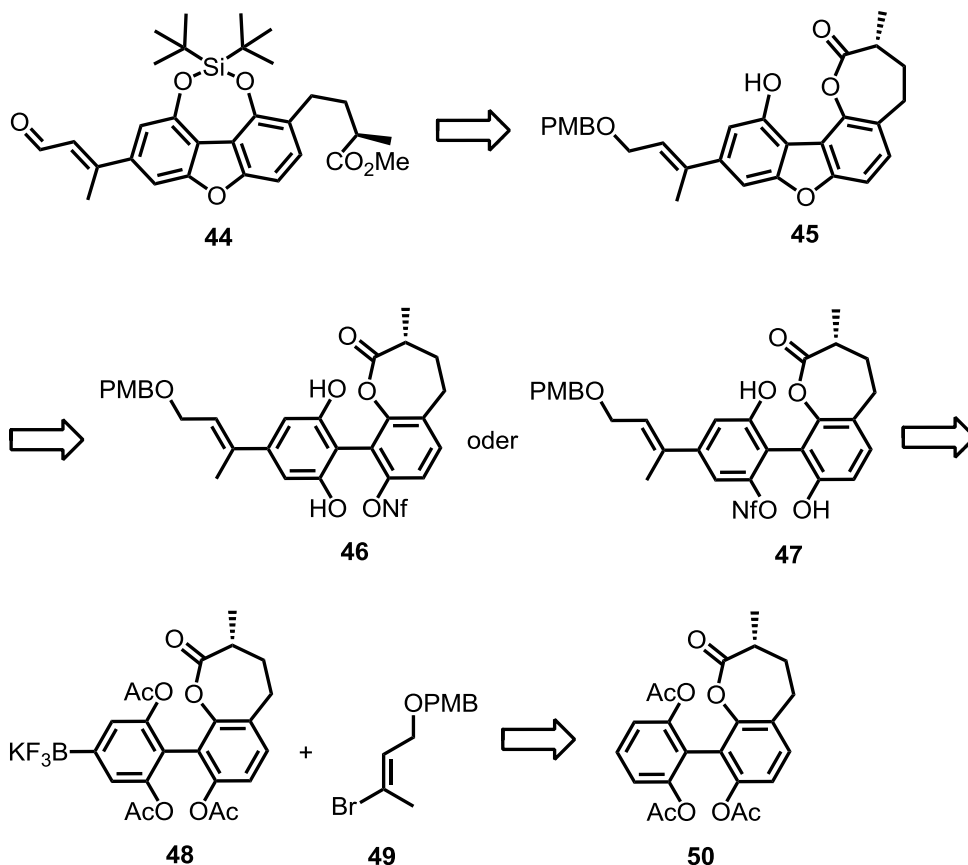


Schema 9: Retrosynthetische Überlegungen zur Darstellung des Dibenzofurans von Fulcienerosid (**1**).

2.2 Retrosynthese des Dibenzofurans mittels *meta*-selektiver Borylierung (Borylierungsroute)

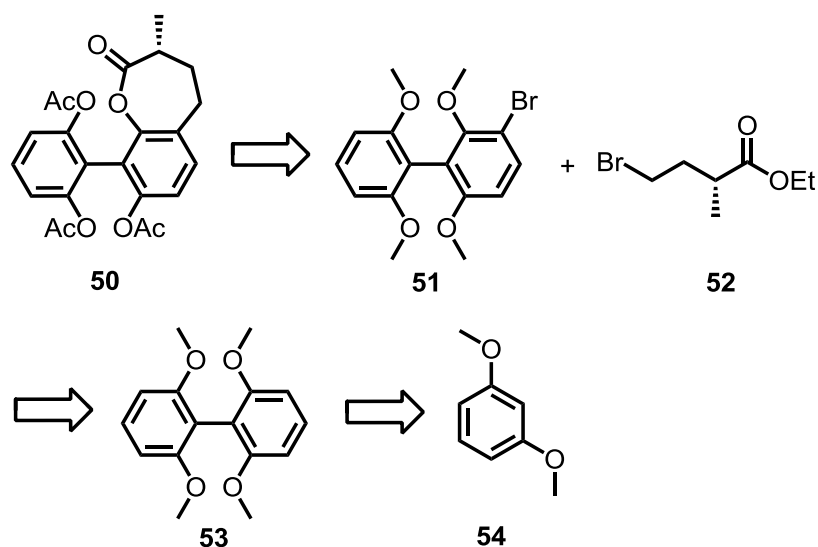
Die Retrosynthese des Dibenzofurans **44** geht zurück auf das Dibenzofuran **45**, welches mit der C2-Seitenkette ein Siebenringlacton bildet. Dieses Dibenzofuran **45** lässt sich zurückführen auf die nonaflierten Phenyloxepinone **46** und **47**.^[59] Um den Furanring zu schließen, ist es unerheblich an welcher der phenolischen Hydroxygruppen sich das Pseudohalogenid befindet. Die nonaflierten Phenyloxepinone **46** und **47** gehen auf das Kalium-trifluoroborat **48** zurück, welches in einer Suzuki-Kreuzkupplung mit dem PMB-Ether **49** verknüpft

werden könnte.^[60] Das Kalium-trifluoroborat **48** könnte durch CH-Aktivierung^[61] aus dem Phenyloxepinon **50** erzeugt werden (Schema 10).



Schema 10: Retrosynthese der Borylierungsrouten.

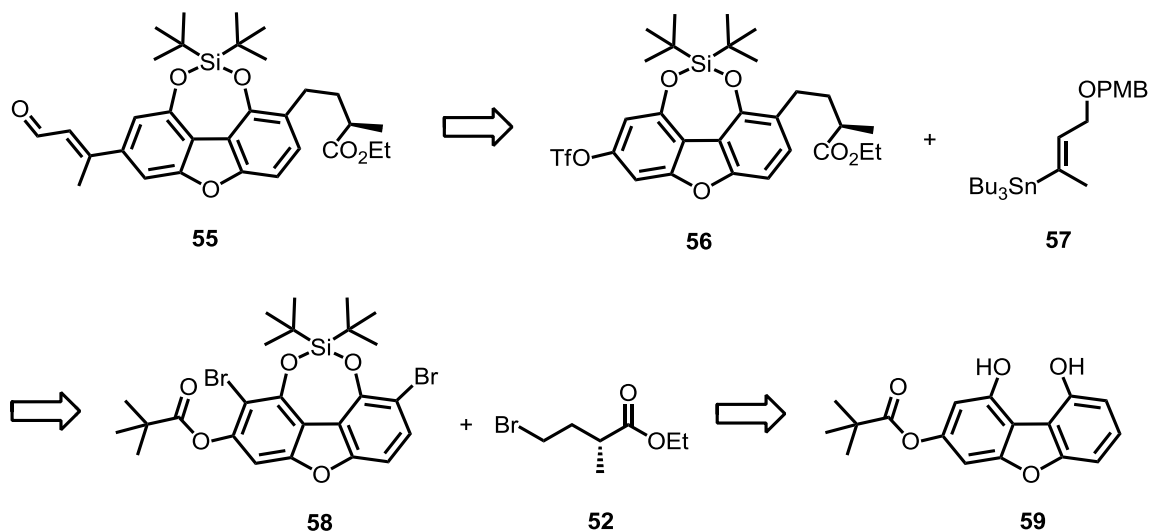
Das Phenyloxepinon **50** ließe sich auf das an der C-3-Position einfachbromierte Biphenyl **51** und den Ethylester **52** der C2-Seitenkette zurückführen. Die Verknüpfung der beiden Bausteine könnte mit Hilfe einer Negishi-Kreuzkupplung erfolgen.^[62] Der Vorläufer des einfachbromierten Biphenyl **51** ist das Tetramethoxybiphenyl **53**. Dies wiederum könnte nach einer literaturbekannten Synthese aus käuflichen 1,3-Dimethoxyresorcin (**54**)^[63,64] dargestellt werden (Schema 11).



Schema 11: Retrosynthese des Phenyloxepinons **50**.

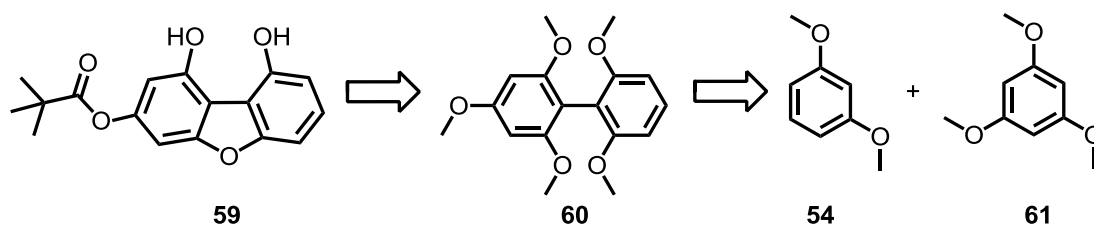
2.3 Retrosynthese des Dibenzofurans **55** durch selektiver Bromierung der C-2- und C-8-Position (Bromierungsroute)

Das Dibenzofuran **55** der Bromierungsroute lässt sich auf das Triflat **56** und das Stannan **57** zurückführen, die mit Hilfe einer Stille-Kreuzkupplung miteinander verknüpft werden könnten.^[65] Das Triflat **56** wiederum lässt sich auf das zweifach bromierte Dibenzofuran **58** zurückführen, welches mit dem Ethylester **52** der C2-Seitenkette in einer Negishi-Kreuzkupplung verknüpft werden könnte.^[62] Die Regioselektivität der Kreuzkupplung soll hier durch den Pivalylsäureester an der C-7-Position des Dibenzofuran **58** gesteuert werden (Schema 12).



Schema 12: Retrosynthese der Bromierungsroute.

Das zweifach bromierte Dibenzofuran **58** lässt sich auf das Dibenzofuran **59** zurückführen (Schema 12). Die selektive Bromierung in die *ortho*-Position zu den freien Phenolen des Dibenzofurans **59** verläuft in unpolaren Lösungsmitteln regioselektiv.^[66]

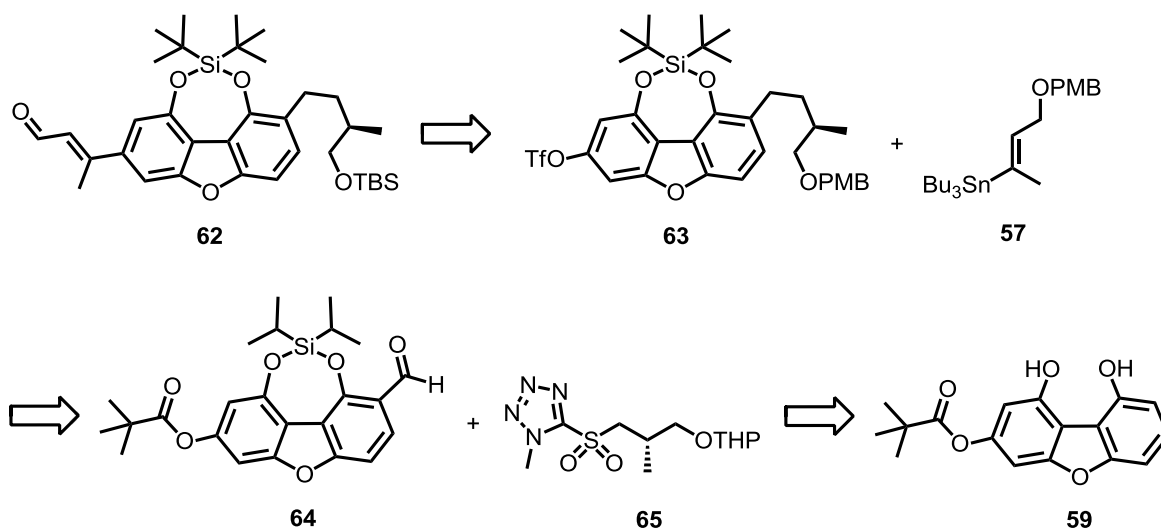


Schema 13: Retrosynthese des Dibenzofurans **59**.

Das Dibenzofuran **59** lässt sich auf das Biphenyl **60** zurückführen. Der Furanringschluss könnte in diesem Fall durch saure Hydrolyse der Methoxygruppen erfolgen.^[67] Die Synthese des Biphenyl ist literaturbekannt und lässt sich auf die käuflichen Edukte 1,4-Dimethoxyresorcin (**54**)^[63,64] und 1,3,5-Trimethoxybenzol (**61**) zurückführen (Schema 13).

2.4 Retrosynthese des Dibenzofurans 62 mittels selektiver Formylierung der C-2-Position (Formylierungsroute)

Das Dibenzofuran **62** der Formylierungsroute lässt sich auf das Triflat **63** und das Stannan **57** zurückführen. Beide Moleküle könnten durch eine Stille-Kreuzkupplung^[65] miteinander verknüpft werden. Das Triflat **63** wiederum lässt sich auf das formylierte Dibenzofuran **64** und das Sulfon **65** zurückführen. Die Verknüpfung beider Moleküle könnten durch eine Julia-Kocienski-Olefinierung erfolgen.^[56] Das formylierte Dibenzofuran **64** lässt sich auf das bereits beschriebene Dibenzofuran **59** zurückführen (Schema 14).

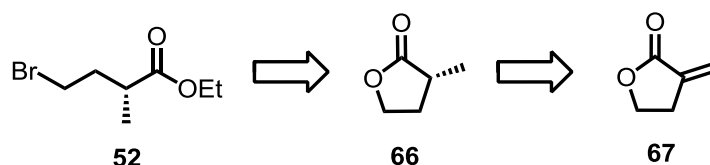


Schema 14: Retrosynthese der Formylierungsroute.

Die Einführung eines Formylrestes^[68] bei elektronenreichen und sterisch ungehinderten Phenolen erfolgt regioselektiv in der *ortho*-Position zur Hydroxygruppe. Die Regioselektivität der Formylierung könnte durch den Pivalylsäureester an der C-7 Position gesteuert werden, der auf Grund seiner Sterik eine Formylierung der C-8 Position verhindern sollte.

2.5 Retrosynthese der C2-Seitenkette von Fulcinerosid (1)

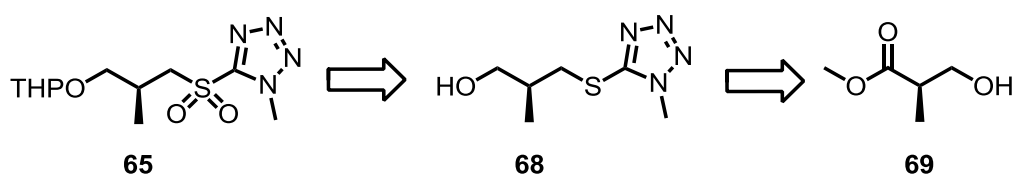
Die vollständige C2-Seitenkette, der Ethylester **52**, geht zurück auf (2*R*)- α -Methyl- γ -butyrolacton (**66**). Die Synthese des Ethylesters **52** aus (2*R*)- α -Methyl- γ -butyrolacton (**66**) ist literaturbekannt.^[69,70] Der Aufbau des Stereozentrums der Methylgruppe kann durch eine enantioselektive Hydrierung^[71,72] aus käuflichen α -Methylen- γ -butyrolacton (**67**) erfolgen (Schema 15).



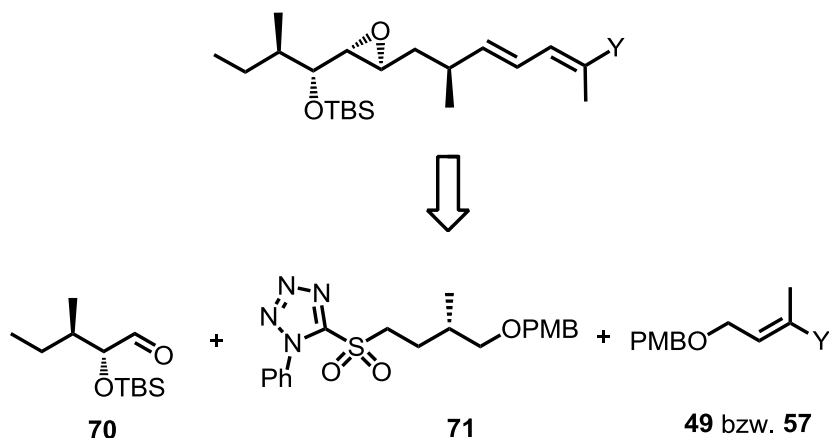
Schema 15: Retrosynthesen des Ethylesters **52**.

Bei der Formylierungsrouten befindet sich schon ein Kohlenstoffatom, das spätere C-10-Atom der C2-Seitenkette an Dibenzofuran **64**. Dadurch verkürzt sich die C2-Seitenkette bei dieser Syntheseroute auf drei Kohlenstoffatome.

Die Retrosynthese für diese verkürzte C2-Seitenkette ist das THP-geschützte Sulfon **65**, welches auf der Alkohol **68** zurückgeht. Das Tetrazols **68** wiederum geht zurück auf den käuflichen Roche-Ester **69**^[73] (Schema 16).



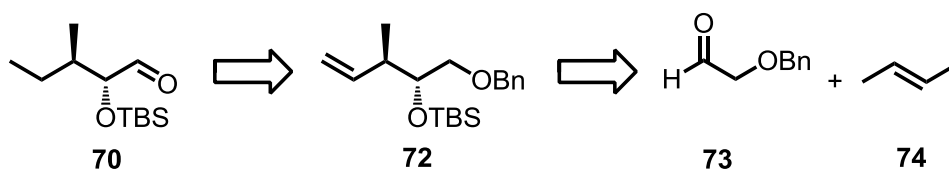
Die C7-Seitenkette von Fulcinerosid (**1**) lässt sich retrosynthetisch in drei Teile zerlegen, in den Aldehyd **70**, das Sulfon **71** und den schon erwähnten PMB-Ether **49** bzw. dem Stannan **57** (Schema 17).



Schema 17: Retrosynthese der C7-Seitenkette von Fulcinerosid (**1**).

2.6.1 Retrosynthese des Aldehyds **70**

Der Aldehyd **70** lässt sich auf das Olefin **72** zurückführen. Das Olefin **72** wiederum lässt sich auf die zwei käuflichen Edukte Benzyloxyacetaldehyd (**73**) und (*E*)-Buten (**74**) zurückführen (Schema 18).

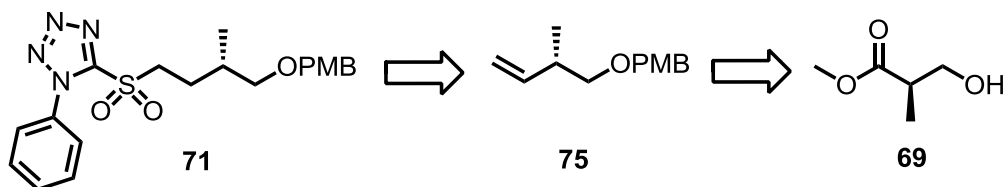


Schema 18: Retrosynthese des Aldehyds **70**.

Olefin **72** ließe sich über eine literaturbekannten Brown-Crotylierung darstellen.^[74]

2.6.2 Retrosynthese des Sulfons **71**

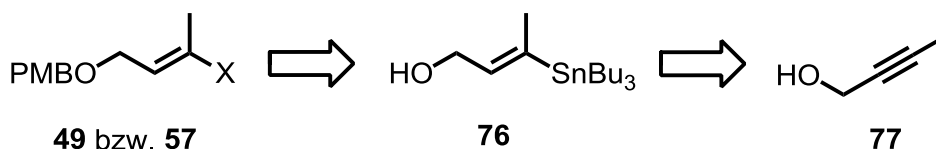
Das Sulfon **71** lässt sich auf das Olefin **75** zurückführen. Das Olefin **75** ist auf den käuflichen Roche-Ester **69** zurückzuführen und könnte aus diesem durch eine C-C-Verlängerung in vier Stufen dargestellt werden (Schema 19).



Schema 19: Retrosynthese des Sulfons **71**.

2.6.3 Retrosynthese des PMB-Ethers **49** und **91** bzw. des Stannans **57**

Der PMB-Ether **49** bzw. das Stannan **57** lässt sich auf den Alkohol **76** zurückführen. Alkohol **76** wiederum ließe sich auf käufliches But-2-in-1-ol (**77**) zurückführen (Schema 20).



Schema 20: Retrosynthese des PMB-Ethers **49** bzw. des Stannans **52**.

Alkohol **76** lässt sich nach einer Literatur bekannten Synthese darstellen.^[75,76]

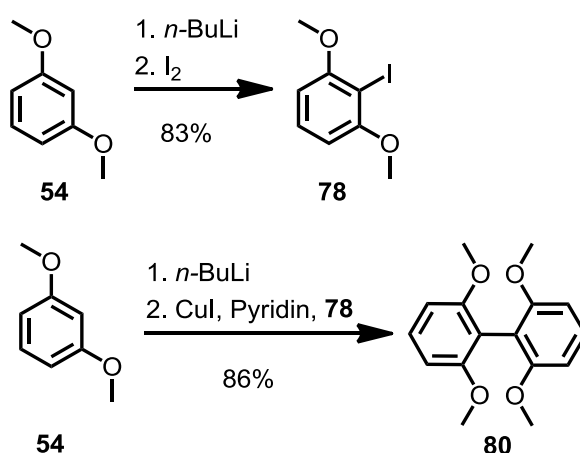
3. Synthesedurchführung

3.1 Synthese des Dibenzofurans **45** und des Ethylesters **52**

3.1.1 Synthese des Dibenzofurans **45** mittels *meta*-selektiver Borylierung (Borylierungsroute)

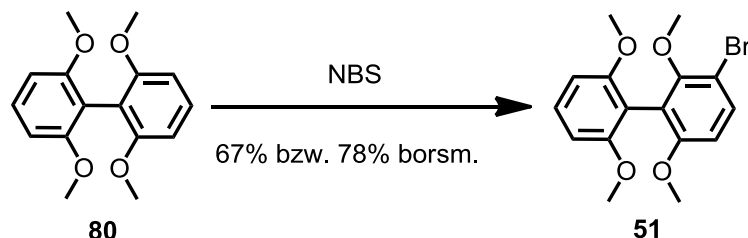
Der lineare Teil der Borylierungsroute bis zum Dibenzofuran **45** wurde erstmals von Dr. Narayan Karanjule während seiner Postdoczeit in Marburg racemisch durchgeführt.^[77] Die zwei konvergenten Teilmoleküle, der Ethylester **52** und der PMB-Ether **49** wurden im Rahmen meiner Doktorarbeit in enantiomerenreiner Form synthetisiert und anschließend auf die Borylierungsroute übertragen. Die Ausbeuten des Dibenzofurans **45** und des Ethylesters **52** wurden von Dr. Narayan Karanjule erreicht und konnten in enantiomerenreiner Form reproduziert werden.

Aus käuflichem 1,3-Dimethoxyresorcin (**54**) wurden in einer *ortho*-Lithiierung und anschließendem Metal-Halogen austausch 2-Iod-1,3-Dimethoxyresorcin (**78**)^[63] in 83% Ausbeute dargestellt. Dieses wurde anschließend in einer kupferkatalysierten Synthese zum Biphenyl **80** umgesetzt.^[63,64] Diese Biphenylsynthese gelang in 86% Ausbeute (Schema 21).



Schema 21: Synthese des Biphenyls **80**.

Biphenyl **80** ließ sich mit NBS^[78] in die *ortho*- bzw. *para*-Position zu einer der vier Methoxygruppen bromieren (Schema 22).



Schema 22: Synthese des einfach bromierten Biphenyls **51**.

Dabei entstand in geringen Mengen von unter 5% auch zweifach bromiertes Biphenyl. Die Struktur des bromierten Biphenyls **51** konnte mittels NMR-Spektroskopie und durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden (Abb. 6). Einfach bromiertes Biphenyl **51** konnte in einer Ausbeute von 67% oder 78% borsm. hergestellt werden.

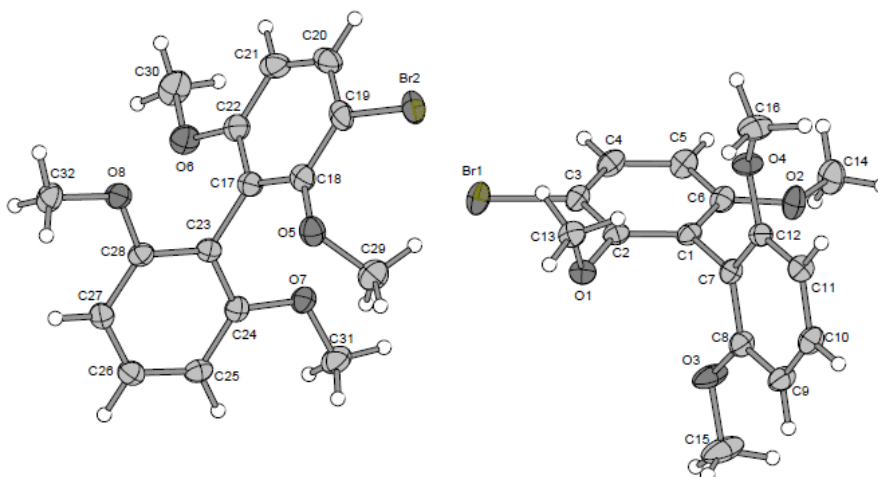
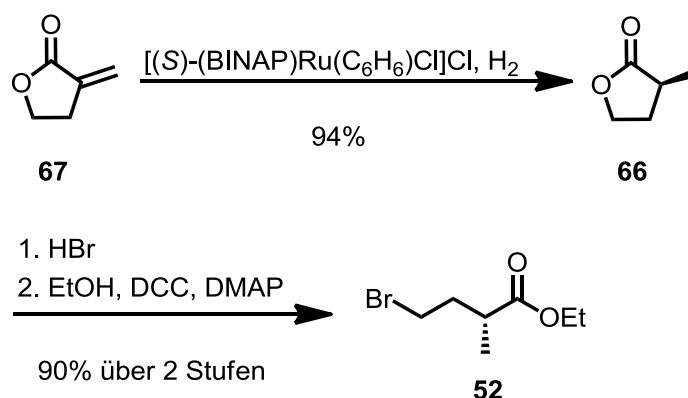


Abb. 6: Kristallstruktur des einfach bromierten Biphenyls **51**.

3.1.2 Synthese des Ethylesters **52** der C2-Seitenkette

Die Darstellung des Ethylesters **52** der C2-Seitenkette mit dem Stereozentrum der Methylgruppe an C-2 erfolgte nach einer literaturbekannten und enantiselektiven Hydrierung^[71,72] (Schema 23).



Schema 23: Synthese des Ethylesters **52** der C2-Seitenkette.

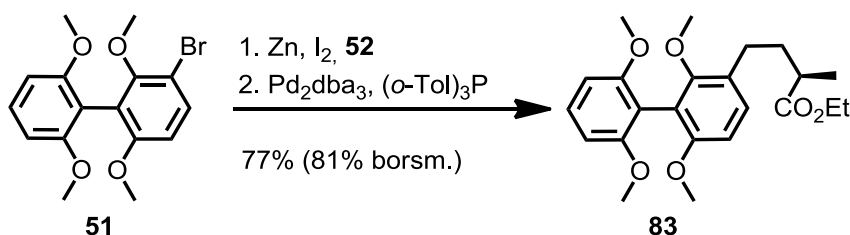
Ausgangsverbindung hierfür war käufliches oder aus γ -Butyrolacton (**81**) hergestelltes α -Methylen- γ -butyrolacton (**67**).^[79] Die Durchführung dieser stereoselektiven Hydrierung erfolgte mit einem Rutheniumkatalysator $[(S)-(BINAP)Ru(C_6H_6)Cl]Cl$. Dieser Katalysator, der zuvor aus (S)-BINAP und dem Dimer $[RuCl_2(C_6H_6)]_2$ hergestellt werden musste, ist Luft bzw. wasserempfindlich und wurde vor jeder Hydrierung gesondert hergestellt.^[80] Die Hydrierung erfolgte bei 50 °C und einer Wasserstoffatmosphäre von 100 bar über zwei Tage. Da gerade der konstant hohe Druck für den Enantiomerenüberschuss ein wichtiges Kriterium darstellt, waren zeitaufwendige Optimierungsarbeiten hinsichtlich dieser Autoklavenreaktion nötig. (2R)- α -Methyl- γ -butyrolacton (**66**) konnte in 94% (Lit. 95%) Ausbeute erhalten werden. Der Enantiomerenüberschuss betrug 86% ee (Lit.: 95% ee) und lag damit unter der von der Literatur angegebenen Enantiomerenüberschuss.^[71,72]

Als nächstes wurde das (2R)- α -Methyl- γ -butyrolacton (**66**) mit HBr zur Carbonsäure **82** geöffnet. Die freie Carbonsäure **82** wurde ohne weitere

Aufreinigung zum Ethylester **52** verestert. Die Ausbeute betrug 92% über zwei Stufen.^[81,70]

3.1.3 Synthese des Phenylloxepinons **86**.

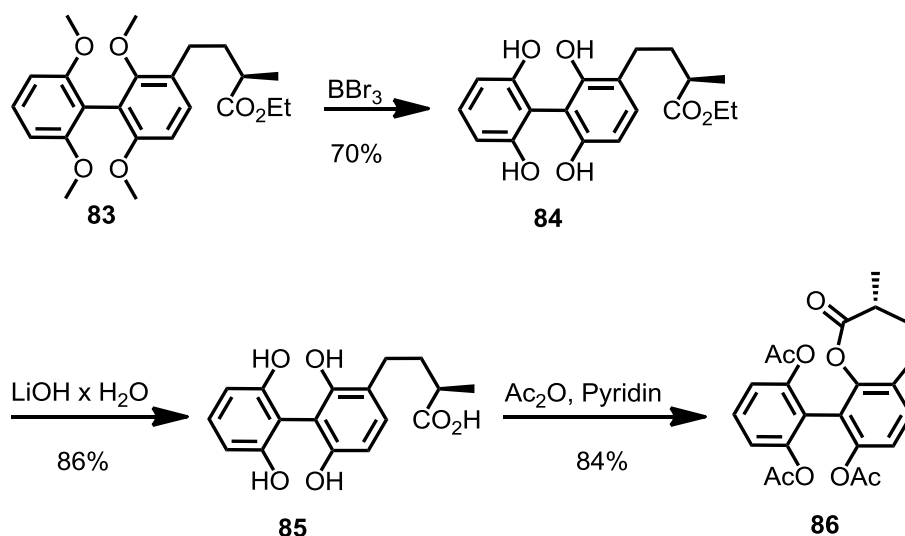
Mit Hilfe einer Negishi-Kreuzkupplung konnte der Ethylester **52** der C2-Seitenkette mit dem einfach bromierten Biphenyl **51** verknüpfen werden (Schema 24).



Schema 24: Synthese des Biphenylesters **83**.

Hierfür musste jedoch zuerst aus dem Ethylester **52** in einer „Reformatzki“ ähnlichen Reaktion eine Alkylzinkverbindung gebildet werden.^[82] Die Kupplung mit diesem Alkylzinkbromid erfolgte dann in einer Negishi-Reaktion^[62] mit Pd₂dba₃ und (o-Tol)₃P bei Raumtemperatur. Biphenylester **83** konnte in 77% bzw. 81% borsm. erhalten werden. Das bromierte Biphenyl **51** konnte trotz eines Überschusses des Ethylesters **52**, längeren Reaktionszeiten und Temperaturerhöhungen niemals vollständig umgesetzt werden.

Im nächsten Schritt wurden die Methylether des Biphenylesters **83** gespalten (Schema 25).



Schema 25: Synthese des Phenyloxepinons **86**.

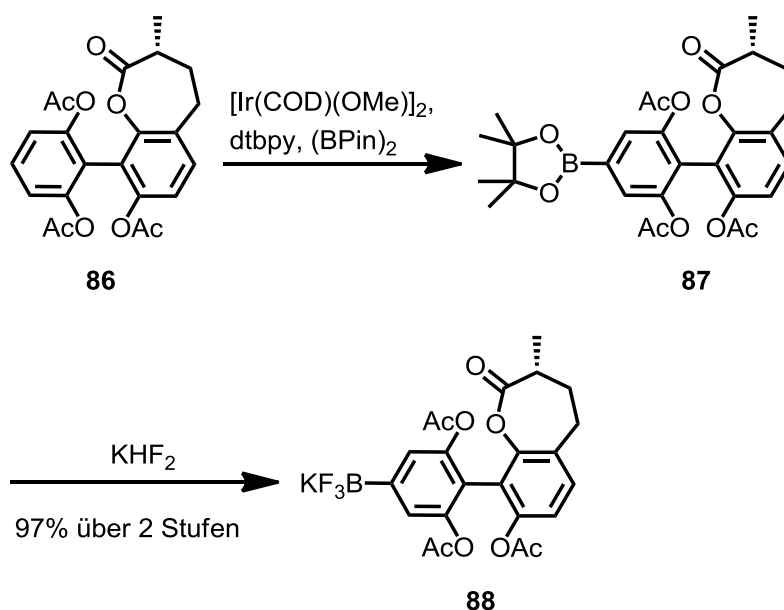
Geeignetes Reagenz hierfür war BBr_3 in CH_2Cl_2 .^[83] Die Ausbeuten des Biphenyls **84** waren schwankend (50-70%), konnten im besten Fall jedoch 70% betragen. Auch eine Zugabe von BBr_3 bei -78°C und ein langsames Erwärmen auf Raumtemperatur über Nacht brachten keine besseren und konstanteren Ausbeuten. Die Verwendung von $\text{BBr}_3 \times \text{SMe}_2$ führte zur vollständigen Zersetzung des Moleküls.

Da unter diesen Reaktionsbedingungen keine Reaktion mit dem Ethylester der C2-Seitenkette beobachtet werden konnte, wurde diese im nächsten Schritt mit $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$ verseift und mit Salzsäure zur Carbonsäure protoniert. Die Ausbeute der Biphenylcarbonsäure **85** lag bei konstanten 86%. Diese sehr polare Verbindung war trotz der vier freien Hydroxygruppen gegenüber Luftoxidation stabil, was auch die guten und konstanten Ausbeuten dieser Reaktion zeigen.

Im der nächsten Stufe wurde die freie Säure intramolekular zum Lacton geschlossen und die verbliebenen phenolischen Hydroxygruppen acetyliert. In Essigsäureanhydrid wurde über Nacht bei Raumtemperatur, zunächst das Siebenringlacton geschlossen.^[84] Bei 0°C wurde am nächsten Tag Pyridin zugegeben, um noch nicht geschützte Phenole zu acetylieren. Diese Reaktion zum Phenyloxepinon **86** gelang in 84% Ausbeute.

3.1.4 Die *meta*-selektive Borylierung

Die *meta*-selektiven Borylierung unter CH-Aktivierung des Phenyloxepinons **86** erfolgt mit einem kommerziell erhältlichen Iridiumkatalysator $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{OMe})]_2$, den Liganden 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridin und Bis(pinacolato)diboron (Schema 26).



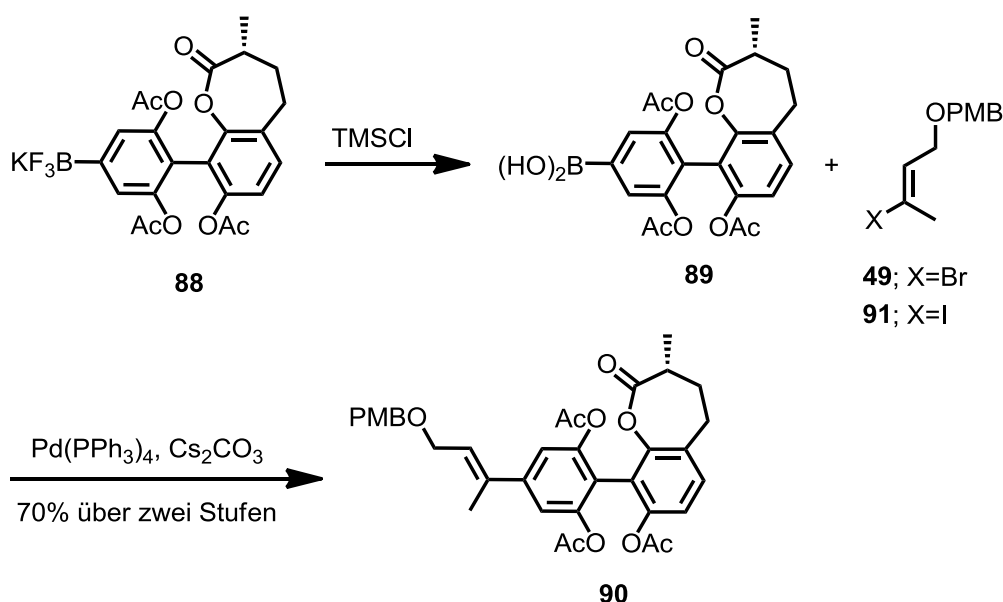
Schema 26: Die *meta*-selektive Borylierung zum Kalium-Trifluoroborat (**88**).

Die *meta*-Selektivität der Borylierung lässt sich durch sterische Gründe erklären. Die Borylierung elektronreicher Aromaten verlaufen nicht bei Raumtemperatur sondern bei deutlich erhöhten Temperaturen in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan.^[61] Die Reaktionszeit betrug in diesem Fall zwei Tage unter Rückfluss (85 °C). Auch musste ein Cyclohexan/THF-Gemisch 2:1 verwendet werden, weil das Phenyloxepinon **86** in reinen Cyclohexan nicht löslich war. Es wurden Ausbeuten von bis zu 97% über zwei Stufen erhalten. Eine Verkürzung der Reaktionszeit gelang mit Hilfe einer Mikrowellenreaktion. Die Experimente zeigten aber deutlich niedrigere Ausbeuten von 66% über zwei Stufen. Auch konnten auf Grund des Volumens der Mikrowelle nur geringe Ansatzgrößen gefahren werden. Der gebildete Boronsäureester **87** konnte nicht flashchromatographisch aufgereinigt werden. *In situ* wurde aus dem Rohprodukt des Boronsäureesters mit

Kaliumhydrogendifluorid das Kalium-Trifluoroborat **88** erzeugt.^[85] Dieses konnte durch Umkristallisieren gereinigt werden.

3.1.5 Die Suzuki-Kreuzkupplung

Das Kalium-Trifluoroborat **88** konnte mit dem PMB-Ether **49** direkt in einer Suzuki-Kreuzkupplung zum Olefin **90** umgesetzt werden. Dabei wurden jedoch nur Ausbeuten von 30% erhalten.^[77] Um die Ausbeute bei dieser Reaktion zu erhöhen wurde das Kalium-Trifluoroborat **88** *in situ* in die reaktivere Boronsäure **89** überführt.^[86] Des weiteren konnten wesentlich besseren Ausbeuten erhalten werden, wenn es sich um den bromierten PMB-Ether **49** handelte. Der iodierter PMB-Ether **91** war offenbar zu reaktiv oder zu instabil gegenüber den Kupplungsbedingungen. Die besten Ausbeuten wurden mit den in Schema 27 dargestellten Reaktionsbedingungen erzielt. Die Ausbeute die unter den optimierten Bedingungen 70% betrug wurden nur erreicht, wenn die Reaktion nach exakt vier Stunden bei 70 °C beendet wurde und wenn als Ansatzgröße nicht mehr als maximal 2.0 g Edukt eingesetzt wurden. Größere Eduktmengen und längere Reaktionszeiten, führten zu Ausbeuten von unter 30%.

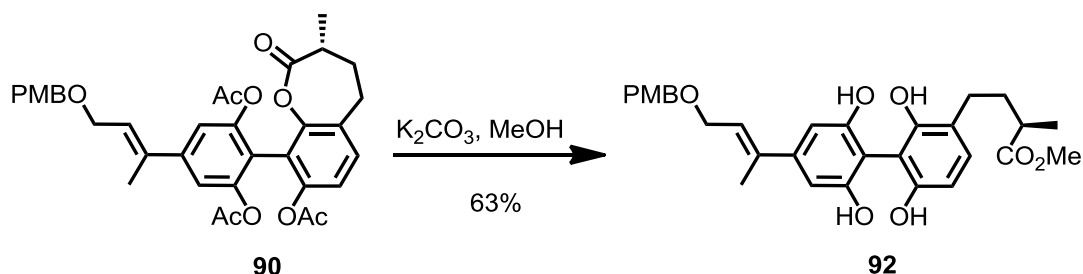


Schema 27: Die Suzuki-Kreuzkupplung zum Olefin **90**.

Die Optimierungsarbeit bei der Suzuki-Kreuzkupplung, war im Wesentlichen der Verdienst von Dr. Narayan Karanjule.^[77] Die zahlreichen Versuche dieser Optimierungsarbeit sind nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit und werden deshalb nicht im Einzelnen besprochen.

3.1.6 Synthese der Nonaflate 46 und 47

Um den Dibenzofuranring zu schließen, musste eines der drei acetylierten Phenole in ein Pseudohalogen überführt werden. Hierfür sollten die Acetatschutzgruppen mit K_2CO_3 in MeOH entfernt werden. Da es sich um phenolische Acetate handelte wurde davon ausgegangen, dass das Lacton des Olefins **90** geschlossen bleibt. Das Lacton ist für die Regioselektivität beim Dibenzofuranringschluss von entscheidender Bedeutung. Das Entfernen der Acetatschutzgruppen unter den genannten Bedingungen führte jedoch auf Grund der phenolischen Stellung nicht zum gewünschten Produkt, sondern öffnete auch das Lacton unter Bildung des Methylesters **92** (Schema 28).^[77]



Schema 28: Bildung des Methylesters **92**.

Der Methylester **92** konnte auch nicht wieder zum Lacton geschlossen werden. Die Verwendung von Lewis-Säuren wie $Ti(O^iPr)_4$, $AlMe_3$ oder die Verwendung von Brønsted-Säuren wie HCl, TsOH oder Amberlite IR-120 führten entweder zu keinem oder unvollständigem Umsatz oder zur Zersetzung des gesamten Moleküls.^[87-89]

Es wurde deshalb in der Literatur nach Bedingungen gesucht, um die Acetatschutzgruppen selektiv in Gegenwart des Lactons zu entschützen.

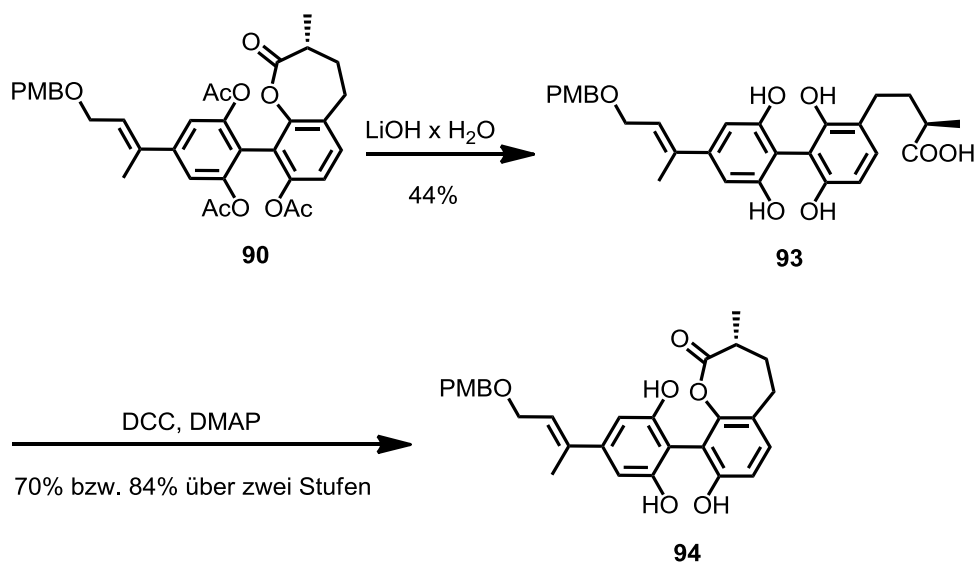
Tabelle 1 gibt eine Übersicht aller verwendeten Reagenzien und Bedingungen zum selektiven Entschützen der Acetatschutzgruppen.^[90-92]

Tabelle 1: Versuche zum selektiven Entfernen der Acetatschutzgruppen.

Reagenzien	Lösungsmittel	Temperatur/Zeit	Produkt
Ba(OH) ₂	THF/H ₂ O, 3:2	0°C-RT/18 h	freie Säure
KCN	MeOH	RT-50°C/12h	kein Umsatz
2-(Dimethylamino)- <i>N</i> -hydroxy- <i>N</i> -methylacetamid ^l	THF/Phosphatpuffer (pH=7.6)	RT-50°C/24 h	kein Umsatz
Lipase (<i>porcine pancreatic</i>)	Phosphatpuffer (pH=7)/DMSO, 35:3.5	28 °C/24h	kein Umsatz

Trotz zahlreicher Versuche, war es nicht möglich die Acetatschutzgruppen in Gegenwart des Lactons selektiv zu entschützen.

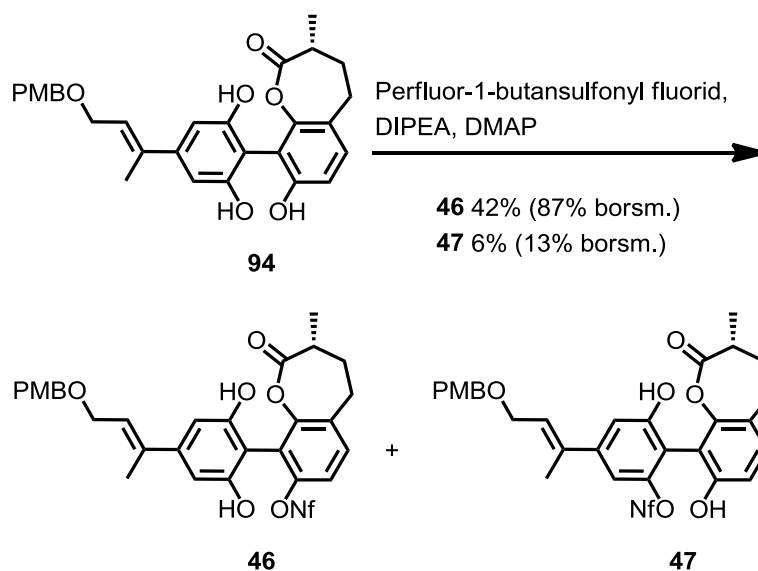
Die Entfernung der Acetatschutzgruppen und gleichzeitige Öffnung des Lactons zur freien Carbonsäure **93** gelang mit LiOH x H₂O. Im Folgenden wurde die Carbonsäure **93** wieder zum Lacton **94** geschlossen (Schema 29).



Schema 29: Synthese des Lactons **94**.

Die Schwierigkeiten die an dieser Stufe auftraten waren eine extreme Oxidationsempfindlichkeit, vor allem auf der Stufe der Carbonsäure **93** mit vier ungeschützten Phenolen. Es konnten lediglich Ausbeuten von 44% erhalten werden. Die anschließende Lactonisierung zu **94** konnte mit 70% Ausbeute erreicht werden.^[77] Die Ausbeute konnte auf 84% über zwei Stufen gesteigert werden, wenn die Lösungsmittel zuvor mit Argon entgast wurden und die Carbonsäure **93** ohne Aufreinigung direkt weiter umgesetzt wurde.

Im nächsten Schritt musste eine der drei Phenole in eine Abgangsgruppe überführt werden. Dabei war es nicht wichtig, welche der Hydroxygruppen in ein pseudo Halogen überführt wurde um den Furanring zu schließen (Schema 30).



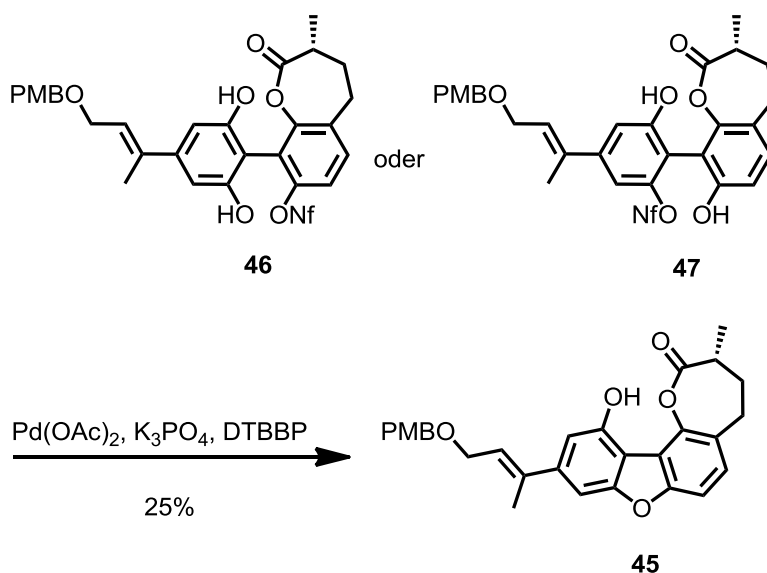
Schema 30: Synthese der Nonaflate **46** und **47**.

Als Hydrolysestabile, genügend reaktive und säulenchromatographisch trennbare Verbindungen erwiesen sich Nonaflate.^[93] Um möglichst nur eine Hydroxygruppe in eine Nonaflatgruppe zu überführen, wurde mit nur einem Equivalent Perfluor-1-butansulfonyl fluorid und bei tiefen Temperaturen von -20 °C gearbeitet. Die Nonaflate **46** und **47** lagen in einem Verhältnis von 7:1 vor und konnten chromatographisch getrennt werden. Die Ausbeute betrug 42% bzw. 87% borsm. des Nonaflats **46** und 6% bzw. 13% borsm. des Nonaflats **47**. Nicht umgesetztes Edukt konnte reisoliert werden. Der Anteil an zweifachem nonaflatierten Produkt lag unter 5%. Höhere Temperaturen oder mehr Perfluor-1-butan-sulfonyl fluorid

führten zu mehr zweifachnonafliertem Produkt. Zu tiefe Temperaturen führten zu weniger einfachnonafliertem Produkt.

3.1.7 Synthese des Dibenzofurans **45**

Der Ringschluss zum Dibenzofuran **45** stellt einen weiteren Schlüsselschritt in der Synthese da. Dieser Ringschluss erfolgte unter Zuhilfenahme einer palladiumkatalysierten Hartwig-Buchwald-Kreuzkupplung.^[94] Hierfür galt es geeignete Reaktionsbedingungen zu finden. Als geeignete Base erwies sich wasserfreies K_3PO_4 . Die Ansprüche die an die Base gestellt wurden, waren eine Basizität, die das Stereozentrum der Methylgruppe des Lactons nicht racemisierte. Des Weiteren durfte das Lacton nicht geöffnet werden, wodurch die Regioselektivität verloren ginge. Als bester Ligand erwies sich der sterisch stark gehinderte Ligand (2-Biphenyl)-di-*tert*-butylphosphin (DTBBP). Mit anderen oder weniger sterisch gehinderten Liganden konnte kein Umsatz beobachtet werden. Das Lösungsmittel musste einen möglichst hohen Siedepunkt besitzen, um einen Ringschluss zu ermöglichen. Als geeignete Lösungsmittel erwies sich in diesem Fall Toluol (Schema 31).



Schema 31: Synthese des Dibenzofurans **45**.

Die relativ hohen Temperaturen von 100 °C und die langen Reaktionszeiten (18-24 h) bis zum vollständigen Umsatz des Edukts brachten nur sehr geringe

Ausbeuten von 25%. Niedrigere oder höhere Temperaturen oder kürzere Reaktionszeiten führten zu keinem Umsatz, sondern zur Zersetzung des Edukts. Auch die Reaktionsführung mit Hilfe einer Mikrowelle brachte trotz kürzerer Reaktionszeiten von etwa 3 h keine besseren Ausbeuten. Tabelle 2 gibt die Reaktionsbedingungen an, die zur Steigerung der Ausbeute verwendet wurden, letztendlich aber keinen Erfolg brachten.

Tabelle 2: Versuche zur Ausbeutensteigerung des Dibenzofuranringschlusses.

Ligand	Base und Additive	Pd-Kat.	Lösungsmittel/ Temperatur/ Zeit	Ausbeute
2-Dicyclohexylphosphino-2'-(<i>N,N</i> -dimethylamino)-biphenyl	K ₃ PO ₄	Pd(OAc) ₂	Toluol 100 °C/24 h	kein Produkt
2-Dicyclohexylphosphino-2'-(<i>N,N</i> -dimethylamino) biphenyl	K ₃ PO ₄	Pd ₂ dba ₃	Toluol 100 °C/18 h	kein Produkt
(2-Biphenyl)-di- <i>tert</i> -butylphosphin	K ₃ PO ₄	Pd(OAc) ₂	Toluol 100 °C/5 h, (μW)	25%
2-Di- <i>tert</i> -butylphosphino-2'-methylbiphenyl	K ₃ PO ₄ BHT	Pd(OAc) ₂	Toluol/DME, 2:1	kein Produkt
4,5-Bis(diphenyl-phosphino)-9,9-dimethylxanthen	DBU	Pd ₂ dba ₃	Toluol 150-175 °C/ 45 min, (μW)	kein Produkt
(2-Biphenyl)-di- <i>tert</i> -butylphosphin	K ₃ PO ₄	Pd(OAc) ₂	Toluol 85 °C/18 h	kein Produkt
(2-Biphenyl)-di- <i>tert</i> -butylphosphin	K ₃ PO ₄	Pd(OAc) ₂ Tos-biphenyl	Toluol 100 °C/24 h	kein Produkt
(2-Biphenyl)-di- <i>tert</i> -butylphosphin	K ₃ PO ₄ , DIPEA	Pd(OAc) ₂	Toluol 100 °C/8 h, (μW)	12%
(2-Biphenyl)-di- <i>tert</i> -butylphosphin	K ₃ PO ₄	Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂	Toluol 100 °C/8 h, (μW)	20%
-	K ₃ PO ₄ MS 4 Å	Pd(PPh ₃) ₄	Toluol 100 °C/8 h, (μW)	kein Produkt

Eine weitere synthetische Möglichkeit zur Erzeugung von Arylethern, ist die Verwendung von Kupfer in der klassischen Ullmann-Kupplung.^[95] Tabelle 3 gibt einen Überblick der hier verwendeten Reagentien und Methoden.

Tabelle 3: Versuche zum kupferkatalysierten Dibenzofuranringschluss .

Cu-Kat.	Base	Additive	Lösungsmittel	Temperatur/Zeit
CuI	Cs ₂ CO ₃	-	NMP, (μ W)	195 °C, 3h
CuBr	Cs ₂ CO ₃	Ethylacetat	NMP, (μ W)	195 °C, 3h
CuCl	Cs ₂ CO ₃	TMHD	NMP	120 °C, 24 h
[Cu(PPh ₃) ₃ Br]	Cs ₂ CO ₃	-	NMP	100 °C, 24 h
(CuOTf) ₂ x Tol.	Cs ₂ CO ₃	1-Naphtylsäure	NMP/EtOAc	110 °, 24 h
CuI	Cs ₂ CO ₃	1,10-Phenantrolin	Toluol	111 °C, 24 h

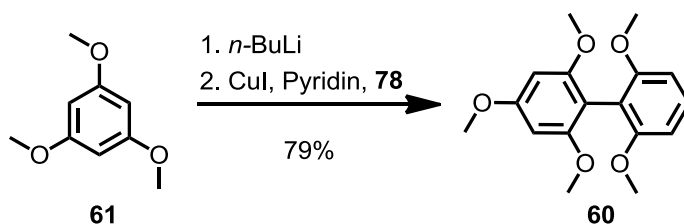
Es stellte sich allerdings heraus, dass sich Kupfer zur Bildung von Aryl-Aryl-Ethern nur eignet, wenn sich als Abgangsgruppe ein Halogen wie Iod, Brom oder Chlor im Molekül befindet. Pseudohalogene wie Nonaflate, Triflate oder Tosylate scheinen hierfür ungeeignet zu sein.

3.2 Synthese des Dibenzofurans 102 mittels selektiver Bromierung (Bromierungsroute)

3.2.1 Synthese des dibromierten Dibenzofurans 100

Die Idee eine zweite Syntheseroute zur Darstellung des Dibenzofurans **55** zu entwickeln entstand aus den Problemen des Dibenzofuranringschlusses der vorangegangenen Syntheseroute. Um diesen Schritt auf einer früheren Stufe zu ermöglichen wurde die Synthese umgestellt. Die vielen Schritte der *meta*-selektiven Bromierung sollten ebenfalls vermieden werden, indem die spätere C-7-Position durch eine bereits vorhandene Funktionalität ersetzt wurde. Schlüsselschritte dieser Synthese waren die Einführung der C2-Seitenkette, bzw. die selektive Funktionalisierung dieser Position.

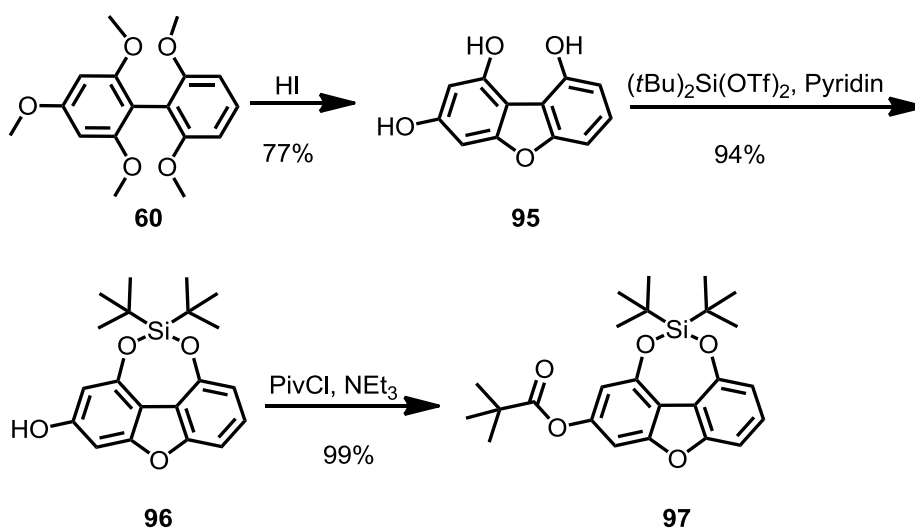
Die Synthese begann mit der Darstellung eines Biphenyls (Schema 32).



Schema 32: Synthese des Biphenyls **60**.

Mit Hilfe einer *ortho*-Lithiierung wurde käufliches 1,3,6-Trimethoxybenzols (**61**), kupferkatalysiert mit 2-Iod-1,3-Dimethoxyresorcin (**78**) zum Biphenyl **60** in 79% Ausbeute dargestellt.^[64]

Als nächstes erfolgte der Dibenzofuranringschluss unter sauren Bedingungen mit Iodwasserstoffsäure^[28] in Essigsäure, wobei nicht nur das Dibenzofuran **95** gebildet wurde, sondern auch die säurelabilen Methylether gespalten wurden (Schema 33).



Schema 33: Synthese des Esters **97**.

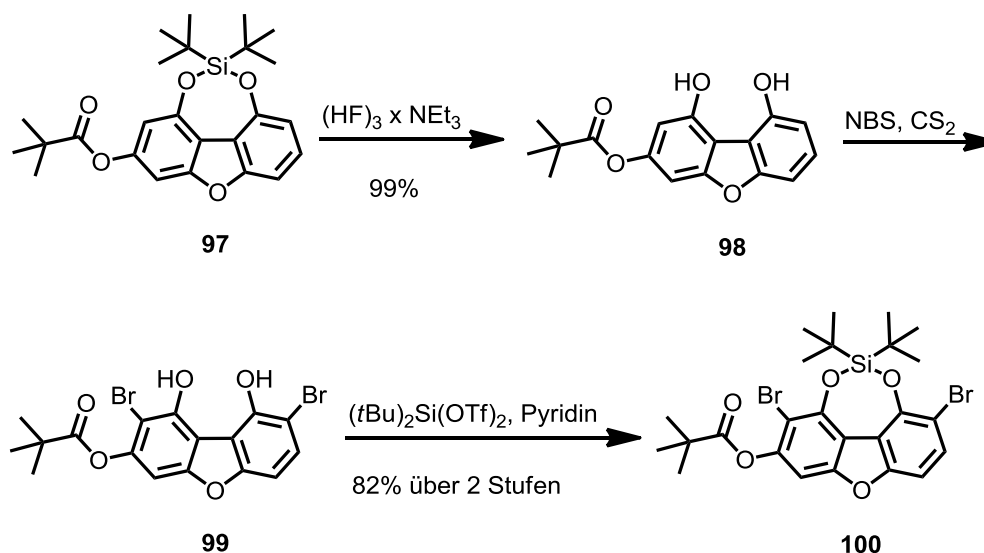
Die Durchführung dieser Reaktion war nicht im großen Maßstab möglich und wurde deswegen auf eine Ansatzgröße von 2.0 g beschränkt. Des Weiteren wurde

die Temperatur bei 85 °C gehalten, da der Zersetzungspunkt des Dibenzofurans **95** bei 125 °C lag. Unter diesen Bedingungen konnte Dibenzofuran **95** in 77% Ausbeuten erhalten werden.

Im nächsten Schritt wurden die freien Hydroxygruppen an C-2 und C-9 selektiv mit einer verbrückenden Silylschutzgruppe geschützt. Das geschützte Dibenzofuran **96** wurde in 94% Ausbeute erhalten.^[96] Die noch freie Hydroxygruppe an C-3 wurde mit Pivalinsäurechlorid verestert. Ester **97** konnte in 99% Ausbeute erhalten werden.

Um die spätere C-2-Position zu funktionalisieren musste die verbrückte Silylschutzgruppe zunächst entschützt werden. Die Entschützung mit $(\text{HF})_3 \times \text{NEt}_3$ über Nacht gelang in 99% Ausbeute und führte zum Dibenzofuran **98**. Die Entschützung konnte auf 30 min mit TBAF reduziert werden. Die Ausbeuten der TBAF-Entschützung lagen allerdings bei nur 67%.

Die Funktionalisierung der C-2-Position mit NBS wurde nach einem Protokoll von M. C. Carreño (Schema 34) durchgeführt.^[66]



Schema 34: Synthese des dibromierten Dibenzofurans **100**.

Bei der Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln wie Schwefelkohlenstoff erfolgt eine Präkoordination von NBS über die freien Phenole und die Bromierung

erfolgt selektiv in der *ortho*-Position zu diesen. Leider wurde bei dieser Bromierungsmethode auch die spätere C-8-Position bromiert. Da es sich bei der Bromierung um rein elektronische Effekte handelte und es sich bei dem Dibenzofuran **98** um einen elektronenreichen Heterocyclus handelt, konnte die Bromierung der C-8-Position auch nicht durch die Sterik des Pivalinsäureesters unterdrückt werden.

Andere Bromierungsreagenzien^[97] führten nicht zu einer selektiven Bromierung, sondern zu Überbromierungen bzw. zur oxidativen Zerstörung des Moleküls. Da Dibenzofuran **99** bei der säulenchromatographischen Aufreinigung zum überwiegenden Teil zersetzt wurde, wurden zunächst die freien Phenole geschützt. Dibenzofuran **100** konnte über zwei Stufen in 82% Ausbeute erhalten werden. Die Regioselektivität der Dibromierung konnte mittels HMBC-Spektroskopie und durch eine Röntgenstrukturanalyse des Dibenzofurans **100** bewiesen werden (Abb. 7).

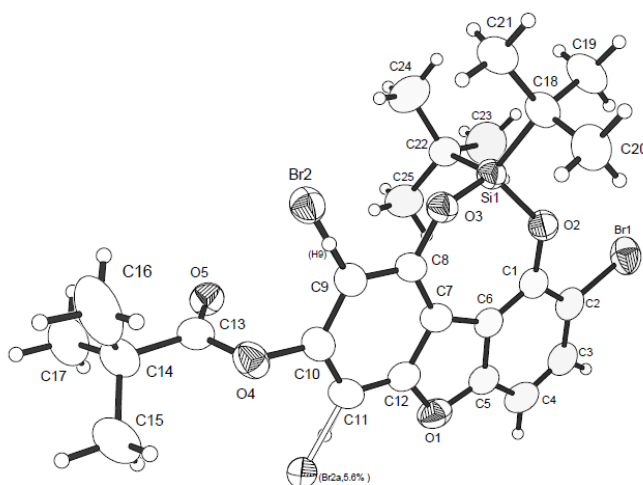
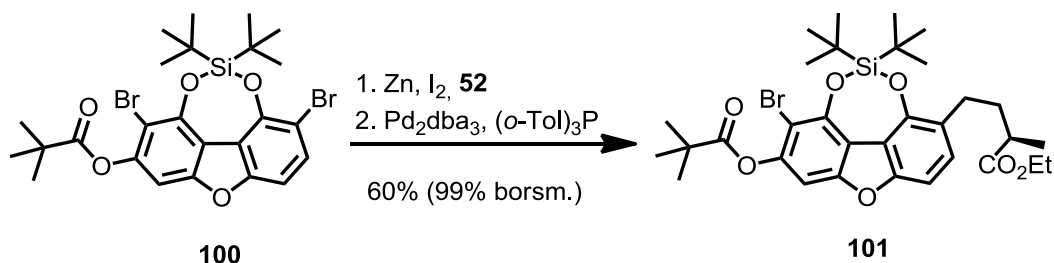


Abb. 7: Kristallstruktur des zweifach bromierten Dibenzofurans **100**.

3.2.2 Synthese des Dibenzofurans **102**

Auf Grund des sterisch schwer zugänglichen Pivalylesters sollte bei einer Kreuzkupplung nur die C-2-Position des Dibenzofurans **100** mit dem Ethylester **52** der C2-Seitenkette verknüpft werden. Auch hier wurden dieselben

Reaktionsbedingungen der Negishi-Kreuzkupplung^[62,82] gewählt wie in der Borylierungsroute (Schema 35).

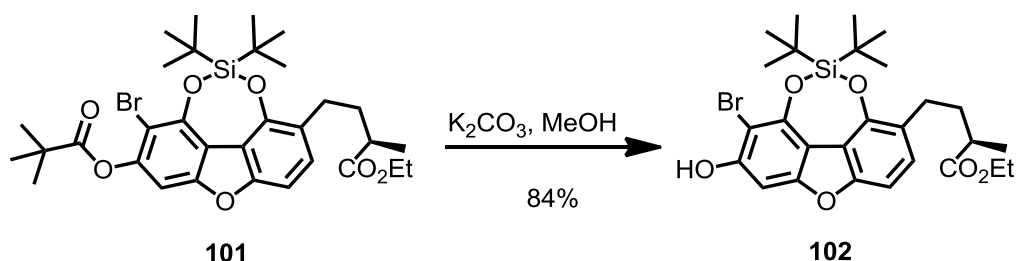


Schema 35: Negishi-Kreuzkupplung zum Diester **101**.

Die Reaktion war extrem luft und hydrolyseempfindlich und gelang ausschließlich unter Schutzgas und mit über Molsieb getrockneten Lösungsmitteln. Die Synthese des Diesters **101** konnte in einer Ausbeute von 60% bzw. 99% borsm. dargestellt werden. Höhere Temperaturen, längere Reaktionszeiten und ein Überschuss des Ethylester **52** der C2-Seitenkette führten nicht zu vollständigen Umsatz des Dibenzofurans **100**.

Mittels NOESY-Spektroskopie konnte die Regioselektivität der Kreuzkupplung bewiesen werden.

Um die Entfernung des Bromatoms an der C-8-Position zu erleichtern, wurde zunächst der Pivalylester mit K₂CO₃ und MeOH entfernt.^[98] Dibenzofuran **102** konnte in 84% Ausbeute erhalten werden und lieferte ausschließlich das Phenol und nicht zusätzlich den Methylester der C2-Seitenkette (Schema 36).



Schema 36: Synthese des Dibenzofurans **102**.

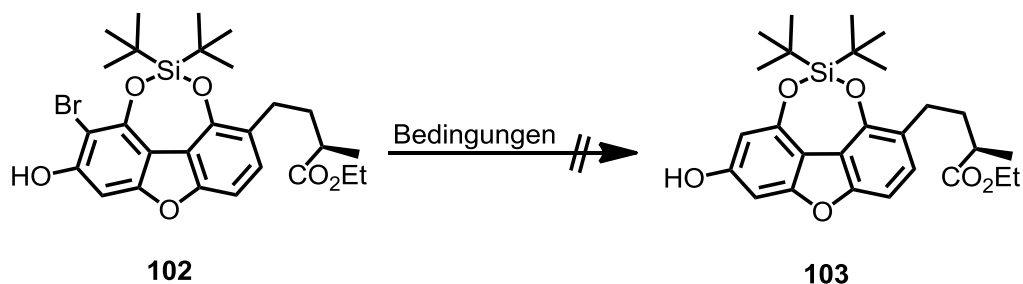
Um eine Kreuzkupplung mit der C7-Seitenkette zu ermöglichen, musste die Hydroxygruppe an der C-7-Position des Dibenzofurans in ein Pseudohalogenid zum Triflat **56** überführt werden. Zuvor jedoch musste das Bromatom an der C-8-Position entfernt werden, um Regioselektivitätsprobleme und Konkurrenzreaktionen bei der Stille-Kreuzkupplung zu vermeiden.

Da es sich jedoch bei der C2-Seitenkette um einen Ester handelt, der an der C-12-Position noch einen CH-aciden Wasserstoff hat, sollte auf metallorganische Dehalogenierungsbedingungen (mit *n*-BuLi oder *t*-BuLi) verzichtet werden. Literaturbekannt sind eine ganze Reihe von homogenen und heterogenen Dehalogenierungsbedingungen für Aromaten.^[99] Tabelle 4 gibt einen Überblick aller Reagentien und Methoden zum Entfernen des Bromatoms an der C-8-Position.

Tabelle 4: Versuche zum Entfernen des Bromatoms an der C8-Position.

Reagenzien	Lösungsmittel	Temperatur/Zeit	Additive	Produkt
Bu ₃ SnH, AIBN	Benzol	80 °C/12 h	-	-
Pd(PPh ₃) ₄ , Bu ₃ SnH	Dioxan	100 °/12h	LiCl	-
Pd(PPh ₃) ₄	THF	50 °C/ 3 h	NEt ₃ , HC(O)OH	-
Pd(PPh ₃) ₄	CH ₃ CN/DMSO	110 °C/18 h	(C ₆ H ₅) ₃ N, PMHS	-
Pd/C, H ₂	EtOH	RT, 18 h	-	-
Pd/BaSO ₄	MeOH	RT-50 °C/3 h	-	-
Pd/C, H ₂	EtOH	RT, 18 h	NH ₄ OH	-
Pd/C, H ₂	EtOH	40 °C, 18 h	NH ₄ OH	-

Es stellte sich heraus, dass keines der Reagentien geeignet war um unter den genannten Bedingungen und dem „Verzicht“ von metallorganischen Reagentien das Bromatom zu entfernen. Ein möglicher Grund könnte die sterisch schwer zugängliche Position des Bromatoms sein (Schema 37).



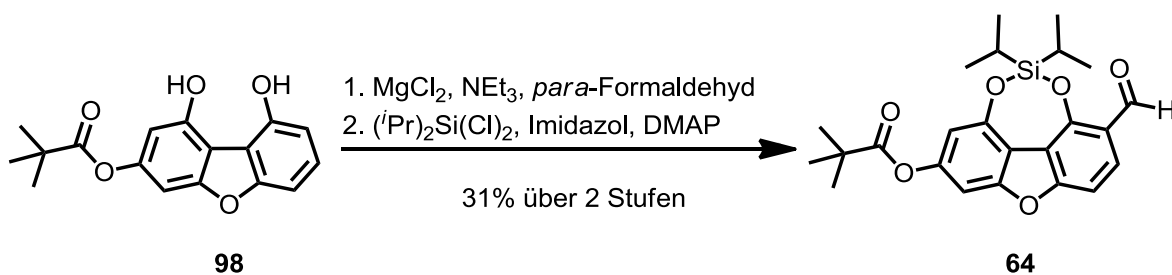
Schema 37: Versuche zum Entfernen des Bromatoms an der C-8-Position.

3.3 Synthese der geschützten Aglyca 115 und 116 und des Sulfons 65 (Formylierungsroute)

3.3.1 Synthese des formylierten Dibenzofurans 64

Die Idee eine dritte Syntheseroute für das Dibenzofurans zu entwickeln, entstand aus den Problemen der beiden anderen Dibenzofuransynthesen. Ziel der dritten Syntheseroute war es, das Dibenzofuran auf einer frühen Stufe zu schließen, eine Funktionalität an der C-7-Position von Anfang an mitzubringen und eine selektive Funktionalisierung der späteren C-2-Position zu ermöglichen. Als Schlüsselschritt für eine selektive Funktionalisierung der C-2-Position wurde eine Formylierungsreaktion gewählt. Dies ermöglichte es, auf einen Teil der zuvor beschriebenen Dibromierungsroute für diese Syntheseroute zurück zugreifen.

Ausgehend vom Dibenzofuran **98** sollte es möglich sein mit Hilfe der freien Phenole einen Formylrest selektiv in der C-2-Position zu erzeugen (Schema 38). Auch hier sollte der Pivalinsäureester eine dirigierende Rolle spielen. Formylierungen *ortho* zu den Hydroxygruppen elektronenreicher Phenole, die keine sterische Hinderung in unmittelbarer Nähe haben, sind literaturbekannt.^[68] Mit den in Schema 38 aufgeführten Bedingungen gelang es selektiv die C-2-Position zu formylieren. Die C-8-Position wurde nicht formyliert, was sich auf die Sterik des Pivalinsäureester zurückzuführen lässt.



Schema 38: Synthese des Dibenzofurans **64**.

Eine direkte flashchromatographische Aufreinigung führte zu Ausbeuten unter 10%. Auch hier führte eine direkte Schützung der Phenole zu besseren Ausbeuten. Hierfür eignete sich ausschließlich die $(i\text{Pr})_2\text{Si}(\text{Cl})_2$ Schutzgruppe. Die sterisch anspruchsvollere $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ Schutzgruppe führte trotz zahlreicher Optimierungsversuche zur vollständigen Zersetzung des Moleküls. Schützungsversuche mit der $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{Cl})_2$ Schutzgruppe lieferte auf Grund ihrer größeren Sterik und Chlorid als schlechtere Abgangsgruppe kein geschütztes Produkt. Die Ausbeute des Dibenzofurans **64** lag bei 31% über zwei Stufen. Diese geringe Ausbeute lässt sich damit erklären, dass die Formylierung über eine *in situ* Oxidation des Formylalkohols zum Aldehyd verläuft, was unter den genannten Bedingungen vermutlich einen Großteil des elektronenreichen Dibenzofurans zersetzte.^[68f]

Die Regioselektivität der Formylierung konnte mittels HMBC-Spektroskopie sowie über eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden Abb. 8.

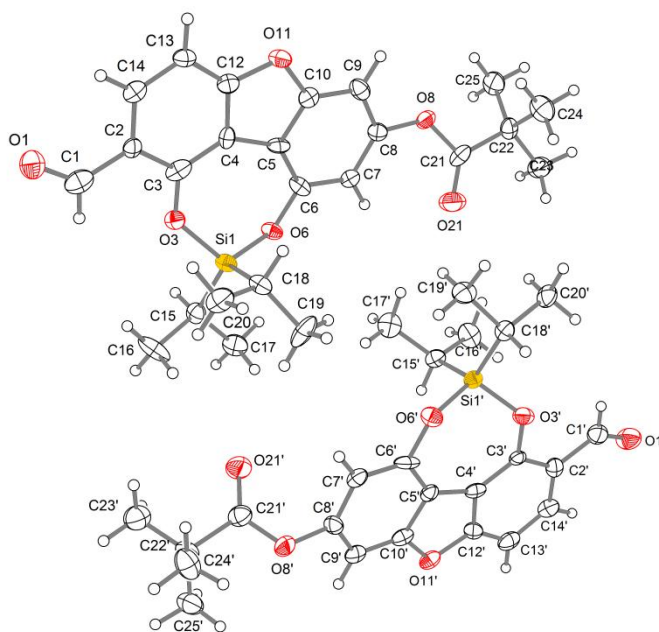
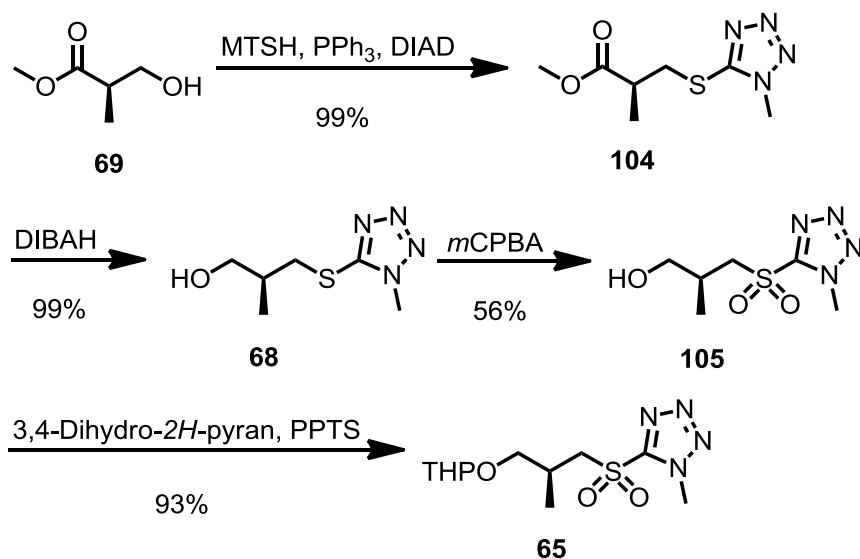


Abb. 8: Kristallstruktur des formylierten Dibenzofurans **64**.

3.3.2 Synthese der verkürzten C2-Seitenkette dem Sulfon **65**

Im nächsten Schritt sollte nun die C2-Seitenkette eingeführt werden. Auf Grund der Formylierung verkürzte sich diese auf drei Kohlenstoffatome. Als Kupplungsmethode wurde die Julia-Kocienski-Olefinierung verwendet. Das Sulfon **65** dieser verkürzten C2-Seitenkette konnte in vier Stufen erhalten werden (Schema 39).

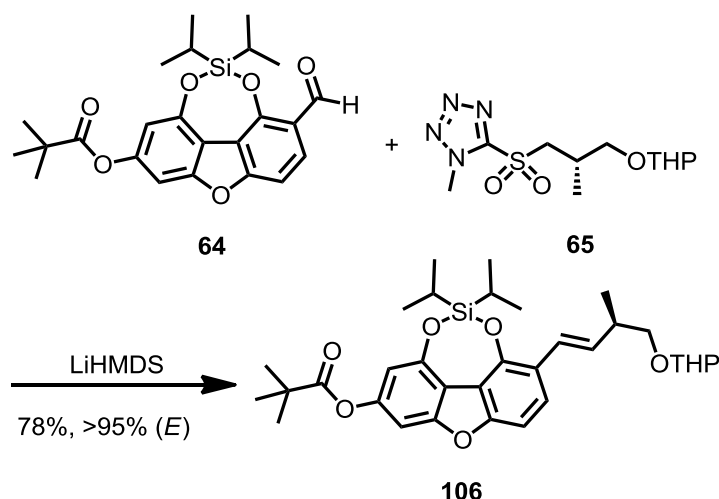


Schema 39: Synthese des Sulfons **65** der verkürzten C2-Seitenkette.

Ausgehend von käuflichem Roche-Ester **69** wurde die Hydroxygruppe durch das Methyl-1*H*-tetrazol-5-thiol unter Mitsunobubedingungen substituiert. Diese Substitution mit dem weniger sterisch gehinderten Methyltetrazol zum Ester **104** gelang in 99% Ausbeute. Anschließend wurde der Methylester mit DIBALH zum Alkohol **68** in 99% Ausbeute reduziert. In der nächsten Stufe wurde der Thioether des Alkohols **68** mit *m*CPBA zum Sulfon **105**^[73] oxidiert, was in 56% Ausbeute gelang. Die Wahl der Schutzgruppe konnte nun auf der letzten Stufe entschieden werden. Als Schutzgruppe wurde eine säurelabile THP-Schutzgruppe^[100] gewählt. Das THP geschützte Sulfon **65** wurde in 93% Ausbeute erhalten.

3.3.3 Synthese des Triflats **63**

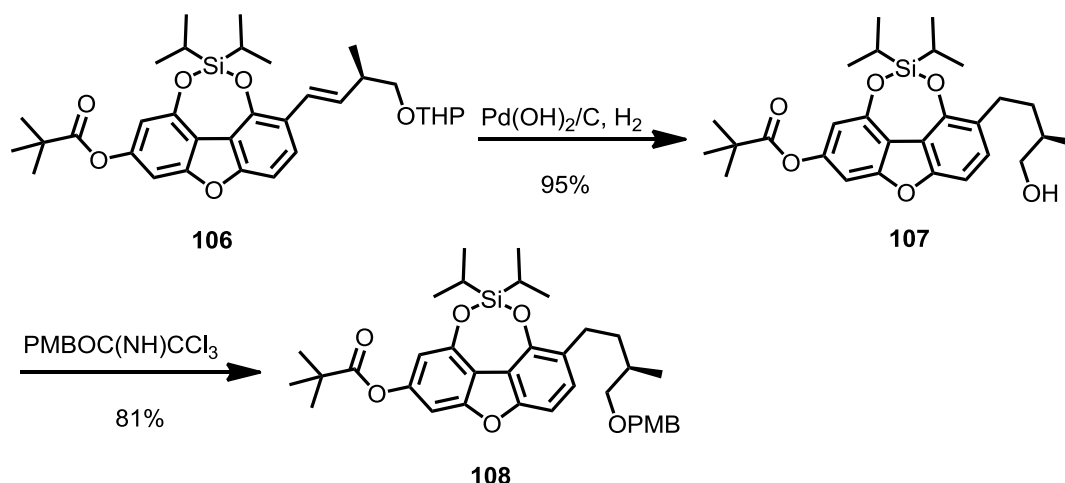
Mit dem formylierten Dibenzofuran **64** und dem Sulfon **65** konnte in einer Julia-Kocienski-Olefinierung die gesamte C2-Seitenkette aufgebaut werden (Schema 40). Olefin **106** konnte in 78% Ausbeuten erhalten werden. Die (*E/Z*)-Selektivität der Doppelbindung betrug >95:5 (*E/Z*) laut ¹H-NMR.



Schema 40: Synthese des Dibenzofurans **106**.

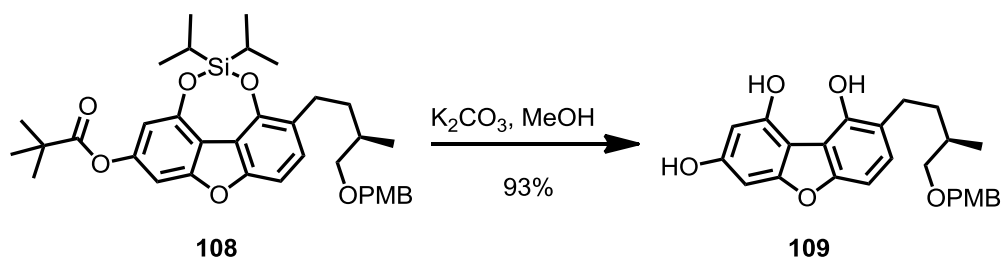
Die Stereoselektivität der entstandenen Doppelbindung war nicht weiter von Bedeutung, da diese in der nächsten Stufe hydriert wurde (Schema 41).

Bei der Hydrierung fiel ein sehr viel polareres Molekül wie erwartet an. Dabei handelte es sich um das THP-Entschützte Dibenzofuran **107**. Vermutlich wurde durch Spuren von Palladium(II)-chlorid die sich im verwendeten Katalysator befanden in der Wasserstoffatmosphäre Salzsäure frei, welches zur Entschützung der säurelabilen THP-Schutzgruppe führte. Diese ungewollte zweistufige one pot Synthese gelang in 95% Ausbeute. Aus Zeitgründen wurde diese Entschützung hingenommen und der primäre Alkohol in der nächsten Stufe PMB geschützt. Dibenzofuran **108** konnte in einer Ausbeute von 81% dargestellt werden.



Schema 41: Synthese des Dibenzofurans **108**.

Im nächsten Schritt sollte der Pivalylsäureester mit K_2CO_3 und MeOH gespalten werden, um aus dem Phenol ein Pseudohalogenid zu generieren.^[101] Die Reaktionskontrolle zeigte jedoch ein sehr viel polareres Produkt als erwartet (Schema 42).

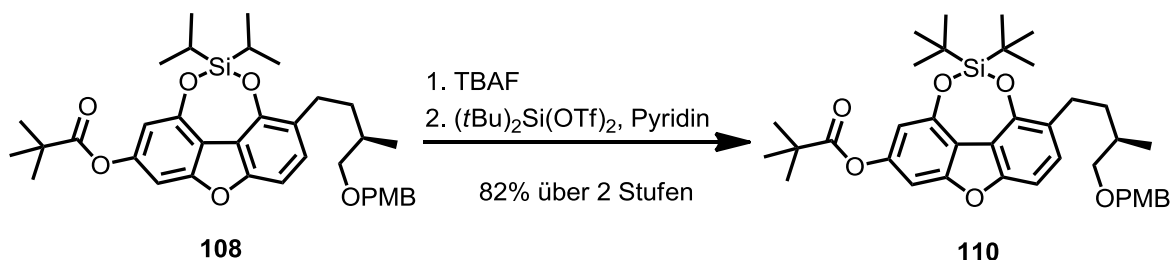


Schema 42: Entschützung zum Dibenzofuran **109**.

Nach Aufreinigung dieses Produkts konnte im ^1H -NMR nachgewiesen werden, dass nicht nur der Pivalinsäureester gespalten wurde, sondern dass unter diesen Bedingungen auch die Silylschutzgruppe entschützt worden war. Dibenzofuran **109** konnte in 93% Ausbeute erhalten werden.

Da es nicht möglich war auf der Stufe des formylierten Dibenzofurans die Phenole mit der stabileren Schutzgruppe $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{Cl})_2$ zu schützen, musste auf dieser

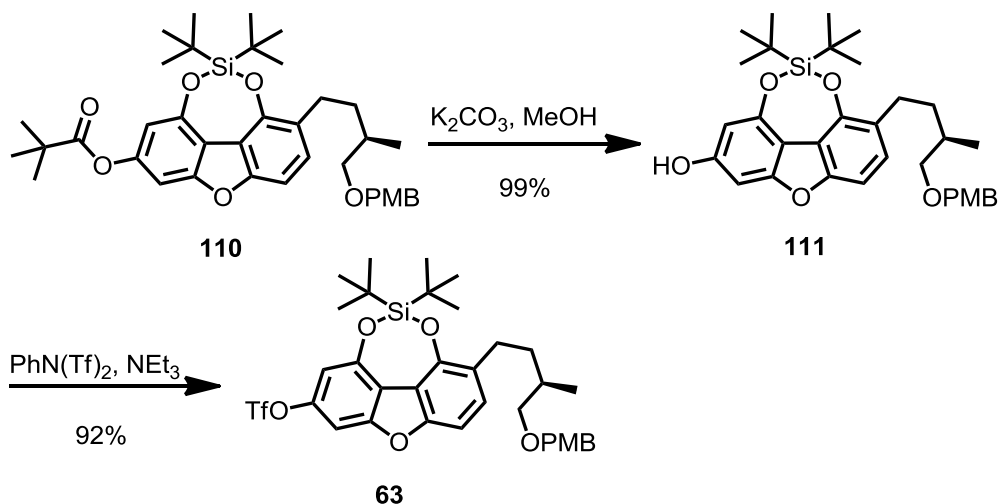
Stufe eine Umschätzung der verbrückten Silylschutzgruppe durchgeführt werden (Schema 43).



Schema 43: Umschätzung zum Dibenzofuran **110**.

Zuerst wurde die Silylschutzgruppe mit TBAF entschützt und ohne weiter Aufreinigung mit der stabileren Silylschutzgruppe $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ erneut geschützt. Ester **110** konnte in 82% Ausbeute über zwei Stufen erhalten werden.

Mit Ester **110** konnte nun der Pivalinsäureester unter den oben genannten Bedingungen in 99% Ausbeute zum Phenol **111** gespalten werden (Schema 44).



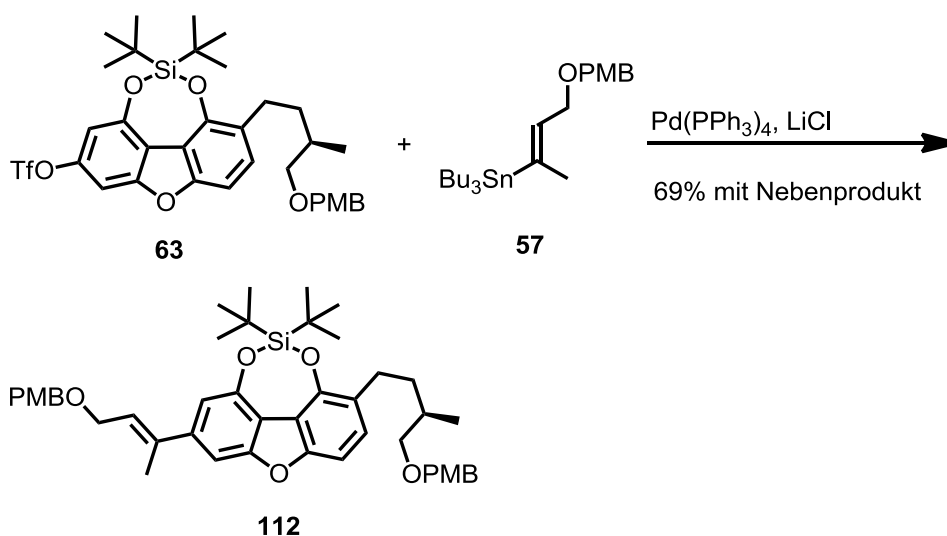
Schema 44: Synthese des Triflats **63**.

In der nächsten Stufe wurde aus dem Phenol ein Pseudohalogen generiert. Um das Phenol in eine Triflatgruppe unter milden Bedingungen zu zu überführen,

wurde das Commins-Reagenz $\text{PhN}(\text{Tf})_2$ ^[102] verwendet. Triflat **63** konnte in 92% Ausbeute erhalten werden.

3.3.4 Synthese der Aldehyde **62** und **113**

Mit dem Triflat **63** war es nun möglich in einer Stille-Kreuzkupplung^[103] dieses mit Stannan **57** zu koppeln (Schema 45). Für die Kupplung des Triflats **63** mit dem Stannan **57** eigneten sich die im Schema 45 gezeigten Reagenzien.^[65]

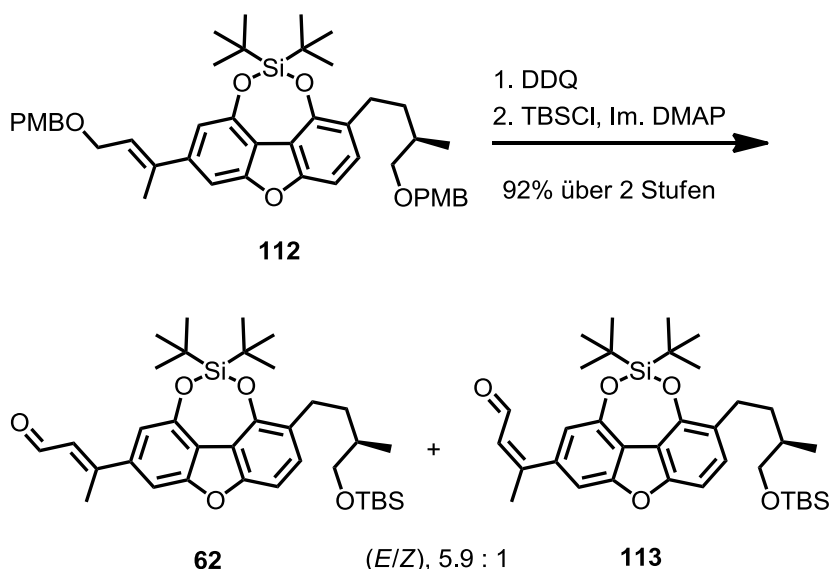


Schema 45: Stille-Kreuzkupplung zum Dibenzofuran **112**.

Das Kreuzkupplungsprodukt, das Olefin **112** konnte in 69% Ausbeute erhalten werden. Im NMR wurde jedoch ein Zinn-Nebenprodukt identifiziert, mit dem das Produkt leicht verunreinigt war. Dieses Zinn-Nebenprodukt konnte auf dieser Stufe nicht vom Produkt chromatographisch getrennt werden, ließ sich jedoch auf der nächsten Stufe sauber abtrennen.

Zur Erzeugung des Aldehyds **62** mussten in der nächsten Stufe die PMB-Schutzgruppen mit DDQ oxidativ gespalten werden und der Allylalkohol selektiv zum Aldehyd oxidiert werden. Der primäre Alkohol an C-13, der dabei ebenfalls entschützt würde, sollte anschließend mit einer Silylschutzgruppe geschützt

werden. Die Wahl der Schutzgruppen war so gewählt worden, damit nach dem Entschützen ein möglichst polares Produkt entstünde, um den durch die oxidative Entschützung entstandenen Anisaldehyd chromatographisch abtrennen zu können (Schema 46).

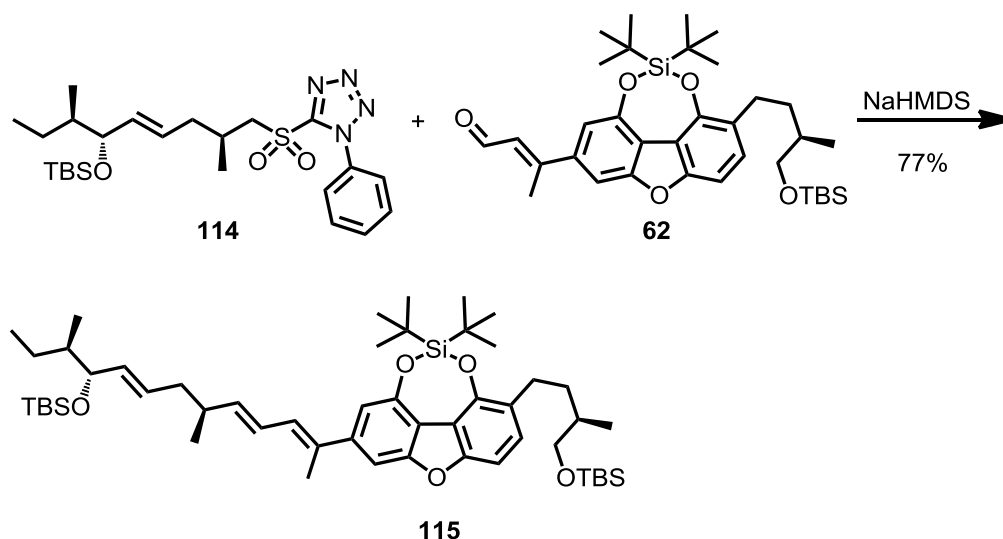


Schema 46: Synthese der Aldehyde **62** und **113**.

Im NMR-Spektrum konnte jedoch gezeigt werden, dass der Allylalkohol unter diesen Entschützungsbedingungen direkt zum Aldehyd oxidiert wurde. Diese zunächst unerwartete Nebenreaktion die bei PMB-geschützten phenolischen Allylalkoholen auftritt, stellte sich als literaturbekannt Reaktion heraus und wurde bereits in der Aflastatinsynthese^[104] von Evans angewandt. Direkt anschließend wurde der primäre Alkohol TBS geschützt. Dabei konnten zwei Produkte isoliert werden, nämlich Aldehyd **62** und Aldehyd **113**. Ruben Bartholomäus konnte an seinem Dibenzofuransystem mit Hilfe des NOESY-Spektrums klären, dass es sich um Konfigurationsisomere handelte. Diese Doppelbindungsisomerisierung war thermisch induziert. Die einzelnen Isomere die in einen Verhältnis (*E/Z*, 5.9:1) vorlagen, konnten auf der Säule getrennt werden. Das gewünschte (*E*)-Isomer Aldehyd **62** wurde in der finalen Julia-Kocienski-Olefinierung direkt weiter umgesetzt.

3.3.5 Synthese des geschützten Aglycons 115 und 116

Mit dem (*E*)-Isomer dem Aldehyd **62** und dem Sulfon **114** konnten nun die vollständige C7-Seitenkette durch Bildung der konjugierten Doppelbindung zwischen C-3' und C-4' aufgebaut werden. Der Aufbau der letzten (*E*)-selektiven Doppelbindung erfolgte mit Hilfe der Julia-Kocienski-Olefinierung und wurde zunächst ohne Epoxid durchgeführt. Die Reaktion erfolgte mit den in Schema 47 dargestellten Reaktionsbedingungen. Das geschützte Aglycon **115** konnte in 77% Ausbeute erhalten werden. Bei der Auswertung der Spektren fiel auf, dass die meisten Signale der Doppelbindungen noch einen weiteren kleinen Signalsatz hatten. Dies konnte zum einen durch die zuvor beschriebene (*E/Z*)-Isomerisierung an C-2' zurückzuführen sein, zum anderen scheint auch ein kleiner Teil des (*Z*)-Isomeres beim Aufbau der konjugierten Doppelbindung entstanden zu sein. Diese möglichen Stereoisomere konnten auf dieser Stufe der Synthese nicht voneinander getrennt werden (Abb. 9 und 10).



Schema 47: Synthese des geschützten Aglycons **115**.

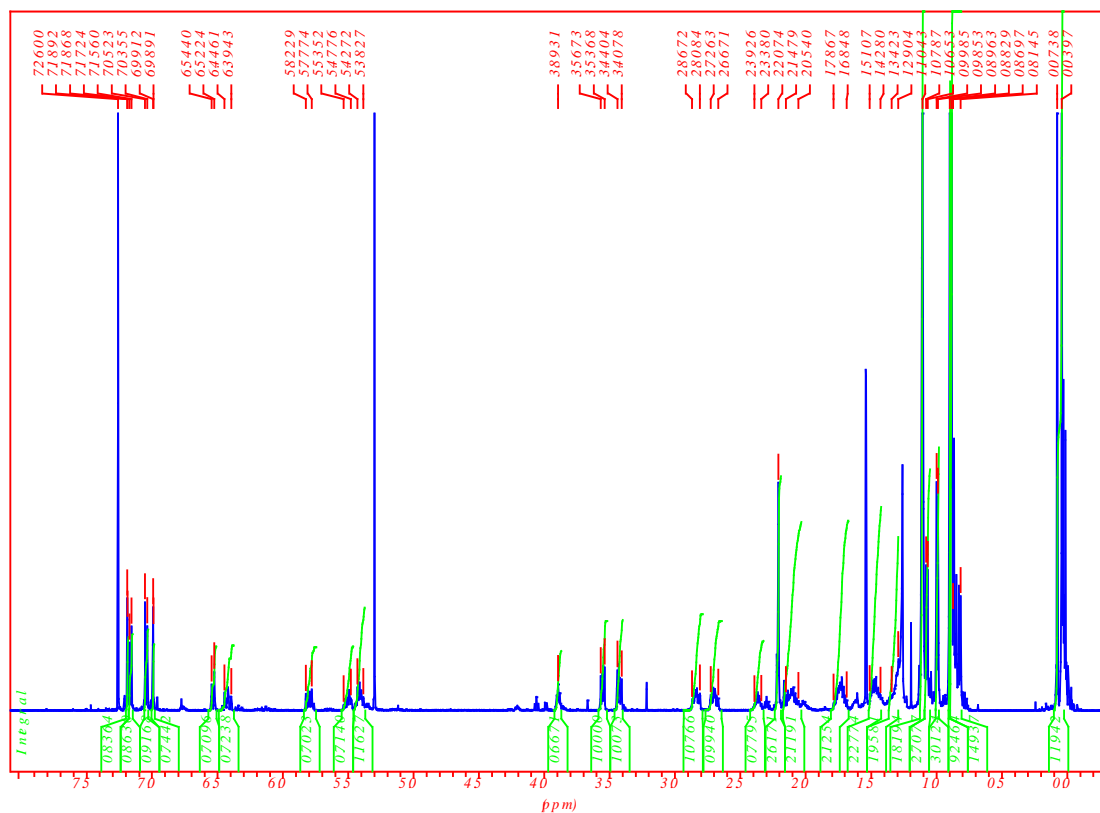


Abb. 9: ¹H-NMR-Spektrum des Aglycons 115 (CDCl₃, 500 MHz).

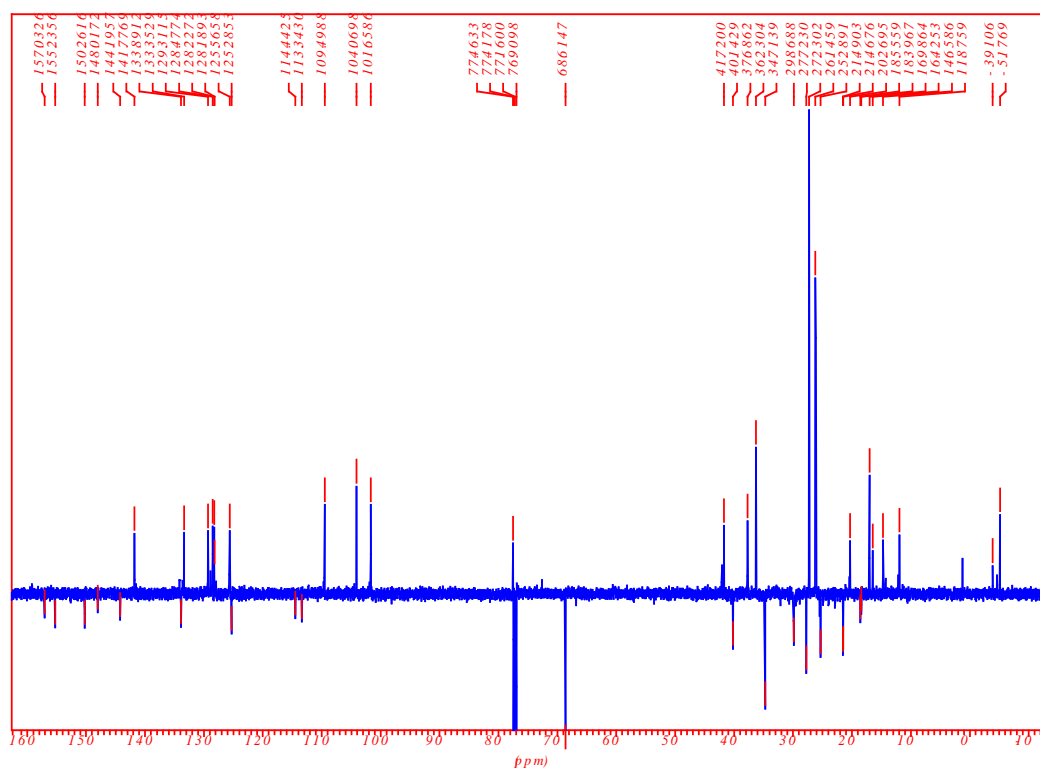
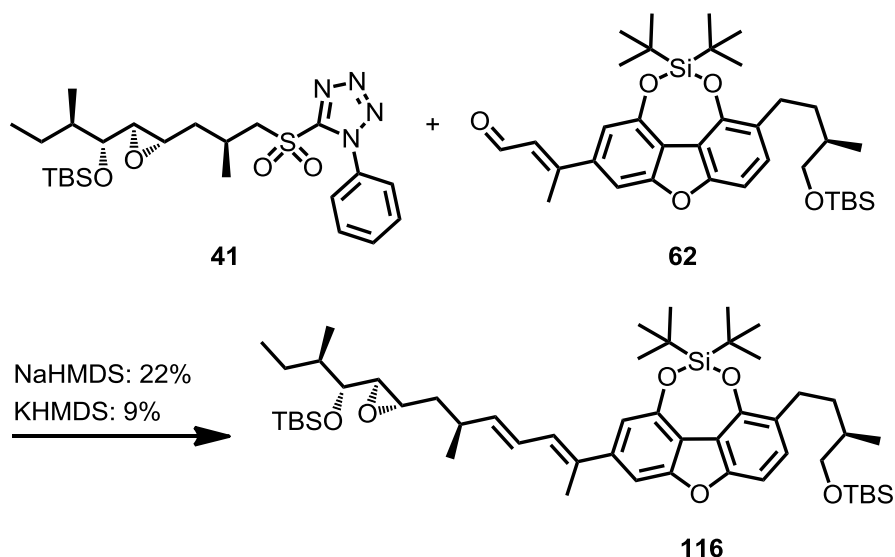


Abb. 10: ¹³C-NMR-Spektrum des Aglycons 115 (CDCl₃, 125 MHz).

Angelehnt an die finale Julia-Kocienski-Olefinierung bei der Totalsynthese von Pladienolide B (**37**)^[55] sollten bei dem Aufbau der C7-Seitenkette von Fulcinerosid (**1**) alle funktionellen Gruppen bereits enthalten sein. Bei der finalen Julia-Kocienski-Olefinierung von Pladienolide B (**37**) mit dem Epoxid konnte eine Ausbeute von 68% erreicht werden

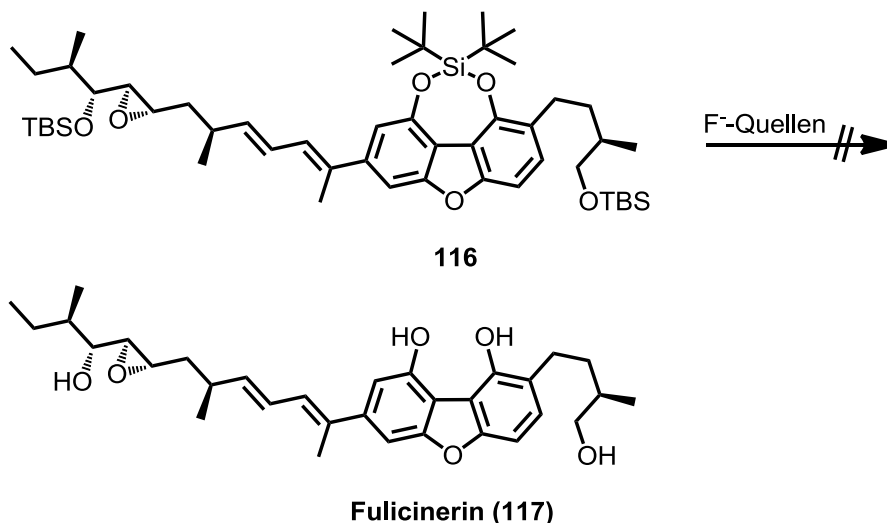
Diese Bedingungen angewendet auf die finale Julia-Kocienski-Olefinierung mit dem Sulfon **41** und dem Aldehyd **62** ergabe zunächst ein stark verunreinigtes Produkt (Schema 48). Dieses konnte trotz flash-chromatographischer Aufreinigung nicht sauber erhalten werden und wurde deshalb anschließend noch mit der präparativer HPLC weiter aufgereinigt. Die Ausbeuten des geschützten Aglycons **116** mit NaHMDS betrug nach der präparativen HPLC Aufreinigung 22%. Bei der Verwendung von KHMDS wurden nur 9% Produkt erhalten.



Schema 48: Synthese des geschützten Aglycons **116**.

Die Schutzgruppen waren so gewählt worden, dass sie sich für eine finale Entschützung in einer Stufe abspalten lassen sollten. An Hand des entschützten Aglycon **117** sollte überprüft werden, ob die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten mit denen des Naturstoffaglycons Fulcinerin (**117**) übereinstimmten. Trotz zahlreicher Versuche mit den unterschiedlichsten Fluoridquellen (TBAF, (HF)₃ x NEt₃, HF (38-40% wt.), H₂SiF₆ (20-25% wt.))^[105] und auf Grund der schlechten

Ausbeute bei der finalen Julia-Kocienski-Olefinierung und den damit verbundenen geringen Substanzmengen des Aglycons **116**, konnte das Naturstoffaglycon Fulcinerin (**117**) nur in der hochaufgelösten Masse nachgewiesen werden (Schema 49).

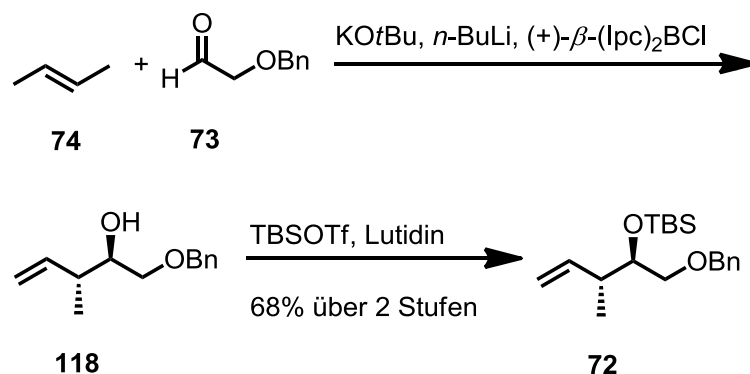


Schema 49: Entschützungsversuche zum Naturstoffaglycon Fulcinerin (**117**).

3.4 Synthese der C7-Seitenkette von Fulcinerosid (**1**)

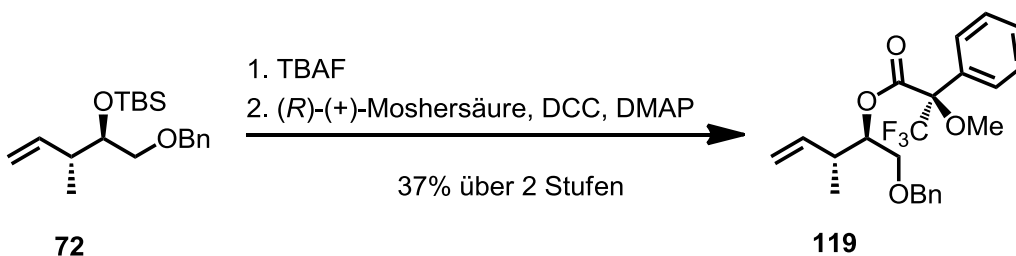
3.4.1 Synthese des Aldehyds **70**

Die Darstellung des Aldehyds **70** geht auf eine literaturbekannte Brown-Crotylierung^[74] zurück. Mit käuflichen Benzyloxyacetaldehyd (**73**) können die zwei Stereozentren an C-15' und C-9' in einer Stufe aufgebaut werden. Der selektive Aufbau erfolgt mit Hilfe einer Substrat-kontrollierten Crotylierung (Schema 50). Hierfür wurde das enantiomeren reine (+)- β -Chlor-diisopinocampheylboran und (*E*)-2-Buten (**74**) verwendet. Da nach der oxidativen Aufarbeitung der entstandene Alkohol **118** nicht von dem Nebenprodukt Isopinocampheol getrennt werden konnte, wurden beide zunächst TBS-geschützt.



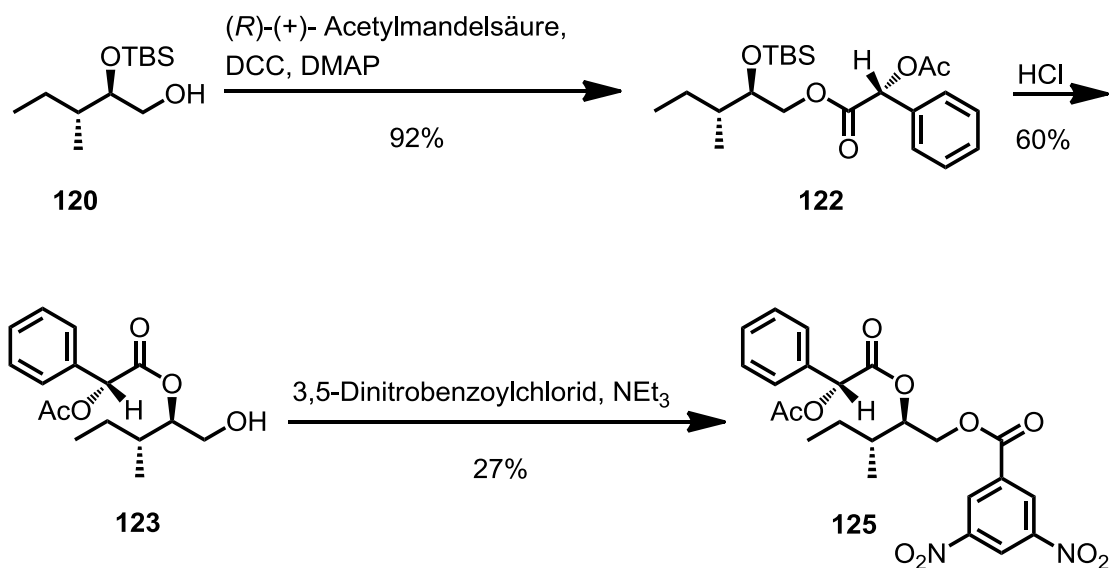
Schema 50: Synthese des Olefins **72**.

Obwohl es sich um eine literaturbekannte Synthese handelt, mussten zahlreiche Optimierungsversuche unternommen werden. Bei der Verwendung des in der Literatur beschriebenen und käuflichen (+)- β -Methoxy-diisopinocampheylboran wurden lediglich Ausbeuten von maximal 38% über zwei Stufen erhalten. Mit dem ebenfalls käuflichen (+)- β -Chlor-diisopinocampheylboran konnten Ausbeuten von 68% über zwei Stufen erhalten werden (Lit.: 71%). Der Enantiomerenüberschuss lag jedoch bei 55-65% ee (Lit.: 95% ee, dr.: 95:5). Verbesserungen des Enantiomerenüberschusses auf bis zu 94% ee, dr.: 95:5 konnten mit selbst hergestellten (+)- β -Chlor-diisopinocampheylboran und tiefen Temperaturen von unter -90°C erreicht werden.^[74,106] Der Enantiomerenüberschuss wurde nach der TBS-Entschützung von Olefin **72** und anschließender Veresterung des Alkohols **118** mit (*R*)-(+)-Mosher'säure im ^{19}F -NMR bestimmt (Schema 51).^[74b]



Schema 51: Synthese des Esters (**119**).

Mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse sollte auch in diesem Fall die absolute Stereochemie der Crotylierung bestätigt werden. Dafür musste zunächst aus den öligen Verbindungen **72** bzw. **118** eine feste kristalline Verbindung mit bekanntem Stereozentrum synthetisiert werden. Dies gelang in einer kurzen dreistufigen Synthese (Schema 52).



Schema 52: Synthese des Diesters **125**.

Zunächst wurde Alkohol **120** mit *(R)*-(+)-Acetylmandelsäure zu Ester **122** in 92% Ausbeute umgesetzt. Da es sich bei Ester **122** um ein öliges Produkt handelt, wurde anschließend die TBS-Schutzgruppe mit HCl entschützt. Dabei kam es zu einer selektiven Umlagerung des Mandelsäureesters auf die sekundäre Hydroxygruppe in 60% Ausbeute. Alkohol **123** erwies sich jedoch ebenfalls als öliges Produkt. Daraufhin wurde die primäre Hydroxygruppe mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid verestert. Der daraus entstandene Diester **125** konnte lediglich in 27% Ausbeute erhalten werden war jedoch kristallin. Mit dem bekannten Stereozentrum des Acetylmandelsäureesters konnte die absolute Stereochemie der Crotylierung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb.: 11).

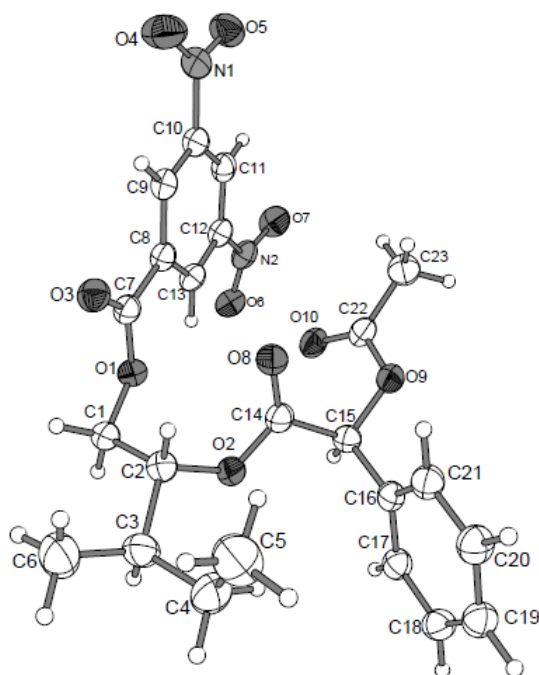
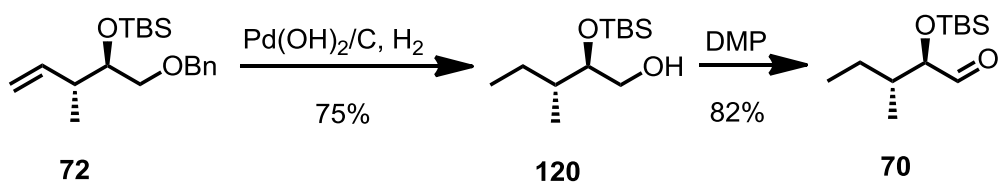


Abb. 11: Kristallstruktur des Diesters **125**.

Die terminale Doppelbindung des Olefins **72** wurde im nächsten Schritt hydriert, wobei unter diesen Bedingungen auch die Benzylschutzgruppe abgespalten wurde. Alkohol **120** konnte in 75% Ausbeute erhalten werden. In der nächsten Stufe wurde die primäre Hydroxygruppe des Alkohols **120** mit Dess-Martin-Periodinan zum Aldehyd **70** oxidiert. Aldehyd **70** konnte in 82% Ausbeute erhalten werden.^[74b]

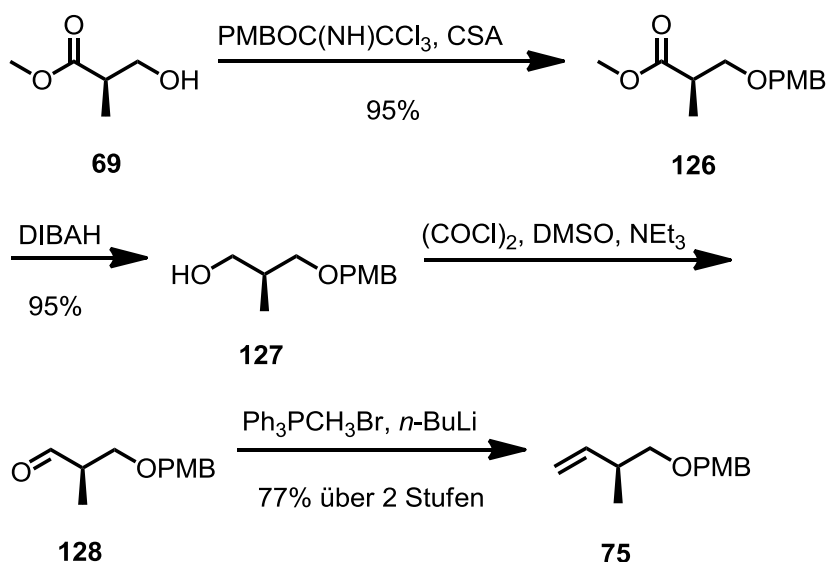


Schema 53: Synthese des Aldehyds **70**.

3.4.2 Synthese des Sulfons 71

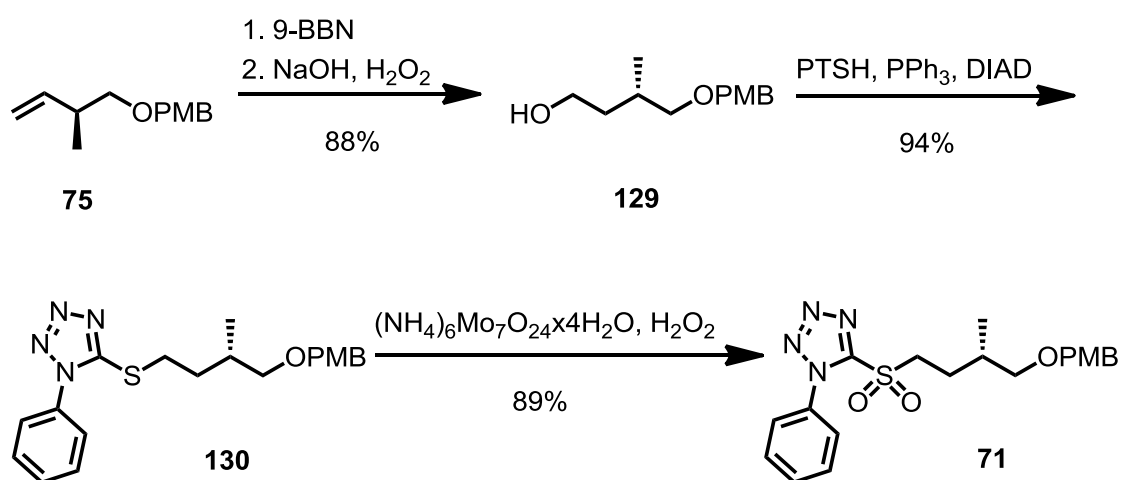
Die erste Stufe der Sulfonsynthese war eine PMB-Schützung^[107] der freien Hydroxygruppe des Roche-Esters **69** zum Ester **126**. Dieser konnte in einer Ausbeute von 95% dargestellt werden (Schema 54). Anschließend wurde der Methylester mit DIBAH in 95% Ausbeute zum Alkohol **127** reduziert. Das gewünschte Reduktionsprodukt zum Aldehyd **128** konnte nicht in einem Schritt erhalten werden. Auch bei gehemmten Reduktionsbedingungen wie dem Arbeiten bei Temperaturen von -78 °C, die Durchführung der Reaktion in unpolarer Lösungsmittel wie Dichlormethan oder die Verwendung von Reduktionsmittel wie LDBBA^[108] führte immer zu Gemischen aus Aldehyd **128** und Alkohol **127**.

Eine vollständige Reduktion des Esters **126** zum Alkohol **127** und anschließende Oxidation führte zum Aldehyd **128**. Die Oxidation zum Aldehyd **128** konnte mit Dess-Martin-Periodinan oder mittels einer Swern-Oxidation^[109] ohne Aufarbeitung durchgeführt werden. Im nächsten Schritt erfolgte dann in einer Wittig-Reaktion die C-C-Verlängerung^[110] zum terminalen Olefin **75** in 77% Ausbeute über zwei Stufen.



Schema 54: Synthese des Olefins **75**.

Nach der C-C-Verlängerung konnte nun im nächsten Schritt das terminale Olefin **75** mit 9-BBN^[111] zum *anti* Markovnikov-Produkt hydroboriert werden. Nach der oxidativen Aufarbeitung konnte Alkohol **129** in 88% Ausbeute erhalten werden. Die anschließende Substitution des primären Alkohols unter Mitsunobu-Bedingungen mit 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol zum Tetrazol **130** gelang in 94% Ausbeute. Der Thioether des Tetrazols **130** wurde anschließend mit dem Ammoniumheptamolybdat/H₂O₂-System zum Sulfon **71**^[56] oxidiert. Sulfon **71** konnte in 89% Ausbeute erhalten werden (Schema 55).



Schema 55: Synthese des Sulfons **71**.

Um zu Beweisen, dass auf der Stufe des Aldehyds **128** keine Racemisierung stattgefunden hatte, wurde von Sulfon **71** mittels der Röntgenstrukturanalyse die absolute Stereochemie der Methylgruppe bestimmt. Dies war mit Hilfe des Schwefelatoms möglich. Da die Verbindung Zwillingskristalle bildete, konnte die Struktur nur mit Hilfe einer Domäne verfeinert werden, ergab aber auf Grund der Raumgruppe (C 2) ein enantiomeren reines Sulfon **71** (Abb.: 12).

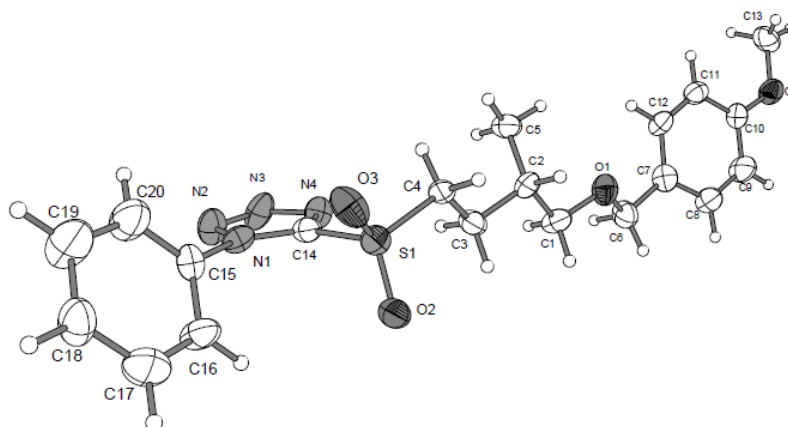
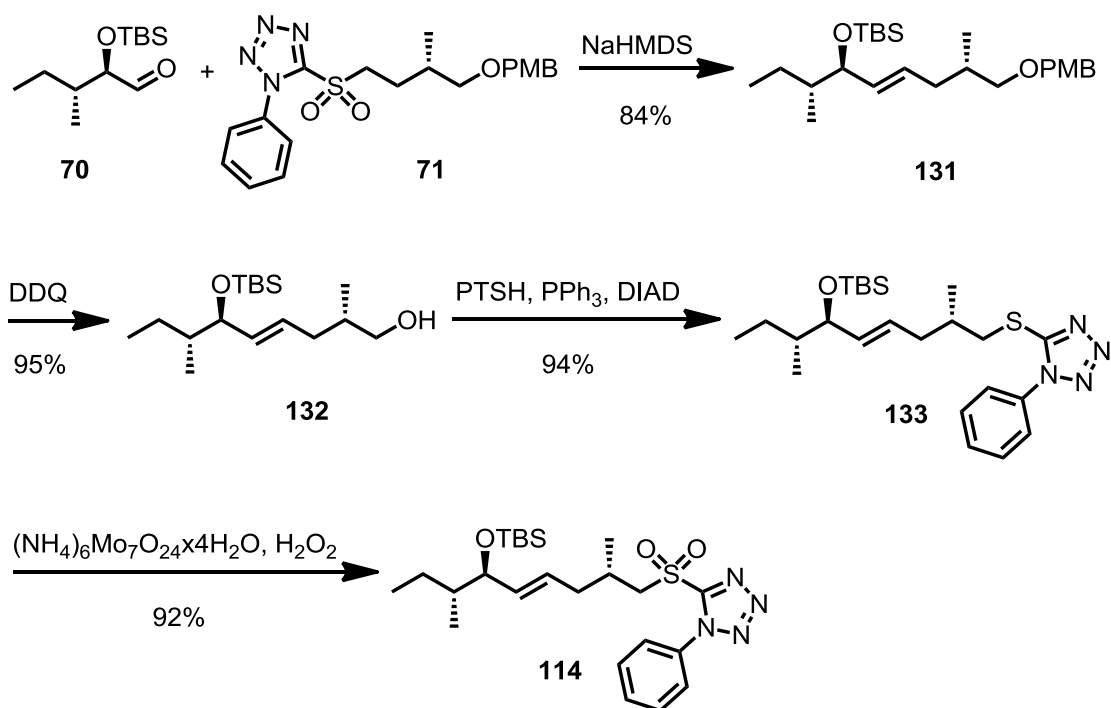


Abb. 12: Kristallstruktur des Sulfons **71**.

3.4.3 Synthese des Sulfons **41**

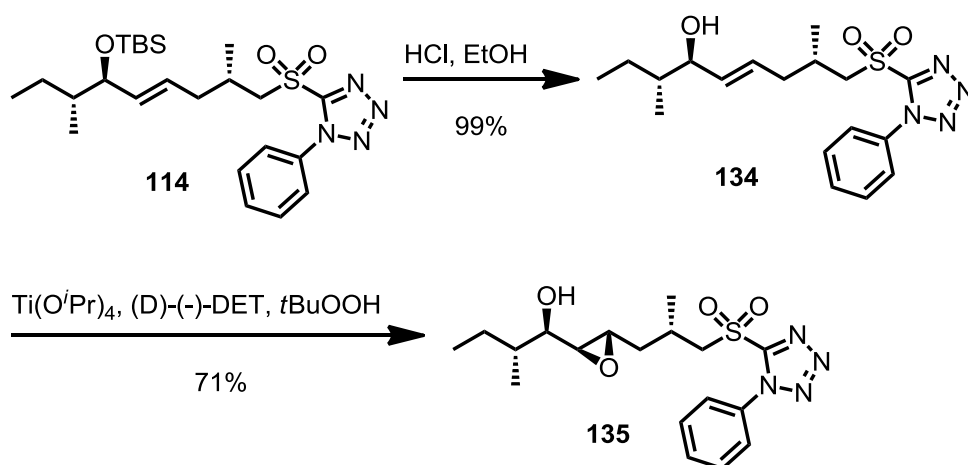
Mit dem Aldehyd **70** und dem Sulfon **71** konnte nun in einer Julia-Kocienski-Olefinierung der längste Teil der C7-Seitenkette aufgebaut werden. Die optimierten Reaktionsbedingungen sind in Schema 56 dargestellt. Olefin **131** konnte in einer Ausbeute von 84% (dr.: *E/Z*, 95:5) erhalten werden.



Schema 56: Synthese des Sulfons **114**.

Im Folgenden wurde die PMB-Schutzgruppe mit DDQ oxidativ gespalten, was in 95% Ausbeute zum Alkohol **132** führte. Unter Mitsunobu-Bedingungen wurde der primäre Alkohol durch das 1-Phenyl-1*H*-tetrazol-5-thiol substituiert. Tetrazol **133** wurde in 94% Ausbeute erhalten. Auf Grund der elektronenreichen Doppelbindung konnte der Thioether des Tetrazols **133** nur mit dem Ammoniumheptamolybdat/H₂O₂-System oxidiert werden. Diese Oxidation benötigte Reaktionszeiten von bis zu drei Tagen, um über die Zwischenstufe des Sulfoxids zum Sulfon **114** oxidiert zu werden. Ein weiteres Problem tauchte bei zu geringer Verdünnung auf, was zur vollständigen Zersetzung des Moleküls führte. Nach einiger Optimierungsarbeit konnte Sulfon **114** in 92% Ausbeute erhalten werden.

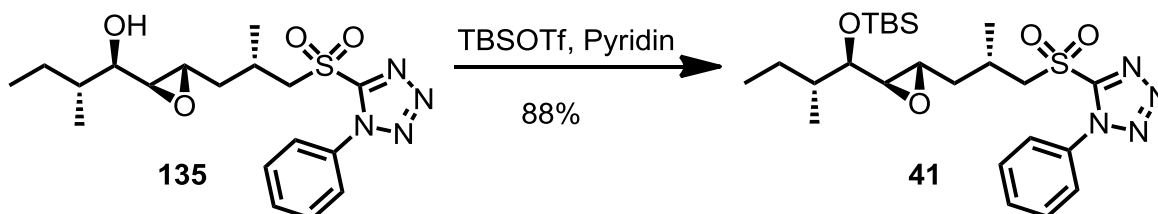
Als letztes musste noch das Epoxid zwischen C-7' und C-8' aufgebaut werden. Für enantioselektive Epoxidierungen kommen in solch einen Fall nur die Shi- und Sharpless-Epoxidierungen in Frage. Da es sich in diesem Fall um einen TBS-geschützten Allylalkohol handelt, wurde die Sharpless-Epoxidierung präferiert. Zunächst musste der Allylalkohol entschützt werden. Hierfür eigneten sich keine Fluoridquellen, die zur Zersetzung des Tetrazols führten.^[112] Die Entschützung zum Alkohol **134** gelang mit 1%iger Salzsäure^[113] in Ethanol in 99% Ausbeute (Schema 57).



Schema 57: Synthese des Epoxids **135**.

Für die Sharpless-Epoxidierung wurden literaturbekannte Bedingungen gewählt.^[114] Die Möglichkeit durch die Wahl des Tartrat-Liganden beide möglichen Epoxide *Erythro* und *Threo* (Abb.:13 und 14) aufzubauen gelang nicht. Lediglich die Bildung eines Epoxids konnte mit dem unnatürlichen (D)-(-)-Diethyltartarat beobachtet werden, während mit dem natürlichen (L)-(+)-Diethyltartrat kein Umsatz beobachtet werden konnte. Dies lässt den Schluss eines matched-mismatched-Falls zu, wonach die Sauerstoffübertragung mit dem unnatürlichen (D)-(-)-Diethyltartarat (matched-Fall) ungleich schneller ist als mit dem natürlichen (L)-(-)-Diethyltartarat (mismatched-Fall). Epoxid **135** konnte in 71% Ausbeute (91% ee, dr.: 7:1) erhalten werden.

Abschließend musste der freie Alkohol des Epoxids **135** für die finale Julia-Kociensky-Olefinierung wieder TBS-geschützt werden. Sulfon **41** konnte in 88% Ausbeute erhalten werden (Schema 58).



Schema 58: Synthese des Sulfons **41**.

Als nächstes sollte die absolute Konfiguration des Epoxids **135** bestimmt werden. Nach Řazanka sollte das Epoxid in der C7-Seitenkette von Fulcinerosid (**1**) in einer *Threo*-Anordnung vorliegen, was er auf die Kopplungskonstante von 1.9 Hz zurückführte. Da es sich bei Epoxid **135** um eine ölige Verbindung handelt, konnte die Röntgenstrukturanalyse zur absoluten Konfigurationsbestimmung des Epoxids nicht verwendet werden. Alle Versuche durch Synthese mit der freien Hydroxygruppe an C-6 eine feste Verbindung zu erhalten schlugen fehl.

Um dennoch eine Aussage zur absoluten Konfiguration des Epoxids treffen zu können, wurden zunächst Epoxide aus der Literatur verglichen. Diese an den Positionen C-3 bis C-8 denselben Aufbau wie Epoxid **135** haben. Tabelle 5 gibt

einen Überblick der chemischen Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR und der gemessenen Kopplungskonstanten einiger ausgewählter Naturstoffe.

Tabelle 5: Literaturvergleich verschiedener Epoxide aus der Literatur.

Verbindung	Verschiebung ^1H -NMR [ppm]	Verschiebung ^{13}C -NMR [ppm]	Kopplungs- konstanten [Hz]
Fulcinerosid (1) ^[11]	2.62 (<i>H</i> -7')	58.2 (<i>C</i> -7')	$J=9.6, 4.0, 1.9$
	2.80 (<i>H</i> -8')	64.0 (<i>C</i> -8')	$J=8.9, 1.9$
Fulcinerin (117) ^[11]	2.62 (<i>H</i> -7')	58.2 (<i>C</i> -7')	$J=9.6, 4.0, 1.9$
	2.80 (<i>H</i> -8')	64.0 (<i>C</i> -8')	$J=8.9, 1.9$
Epoxid 135	2.79 (<i>H</i> -5)	52.7 (<i>C</i> -4)	$J=3.6, 2.9$
	3.06 (<i>H</i> -4)	58.9 (<i>C</i> -5)	$J=2.4$
1-(3-Butyl-oxiranyl)-2-methyl-propan-1-ol (<i>threo</i>) ^[115]	2.70 (<i>H</i> -3)	57.1 (<i>C</i> -3)	$J=5.0, 2.1$
	2.82 (<i>H</i> -2)	60.3 (<i>C</i> -2)	$J=5.7, 1.6$
1-(3-Butyl-oxiranyl)-2-methyl-propan-1-ol (<i>erythro</i>) ^[115]	2.74 (<i>H</i> -3)	54.9 (<i>C</i> -3)	$J=2.4$
	2.94 (<i>H</i> -2)	59.6 (<i>C</i> -2)	$J=5.4, 2.0$
Amphidinolid A (<i>threo</i>) ^[116]	2.75 (<i>H</i> -21)	60.0 (<i>C</i> -21)	$J=6.9, 2.3$
	2.91 (<i>H</i> -20)	60.1 (<i>C</i> -20)	$J=4.1, 2.4$
Amphidinolid A (<i>erythro</i>) ^[116]	2.82 (<i>H</i> -21)	58.2 (<i>C</i> -21)	$J=2.9$
	2.85 (<i>H</i> -20)	59.8 (<i>C</i> -20)	$J=6.9, 1.8$

Aus diesen doch sehr unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten konnte nicht exakt vorhergesagt werden, um welche Konfiguration es sich bei Epoxid **135** handelt.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des Epoxids wurde mit der Marburger NMR-Abteilung unter Frau Dr. Xie erörtert. Mit Hilfe theoretischer Berechnung verschiedenster Abstände funktioneller Gruppen im Epoxid **135**. Bei einer *Erythro*- bzw. *Threo*-Anordnung des Epoxids sollte es möglich sein, dass im NOESY-Spektrum einige dieser Gruppen miteinander koppeln, Andere nicht. Hierfür wurden verschiedene Bindungsabstände von

funktionellen Gruppen zueinander berechnet, deren Abstand untereinander groß genug war, dass diese über die chemischen Bindungen nicht miteinander koppeln konnten. Theoretisch berechnet wurde der Abstand zwischen dem Proton an C-2 und der Methylgruppe an C-7. Auf Grund der Stereochemie des Protons an C-2 und der Stereochemie der Methylgruppe an C-7 konnten diese Position als feste Bezugspunkte angesehen werden. Die Abstände wurden mit Hilfe von SYBYL 7.3 beim Energieminimum berechnet. Die Berechnungen ergaben im Fall einer *Erythro*-Anordnung einen Abstand von 6.6 Å (Abb.: 13) und bei einer *Threo*-Anordnung einen Abstand von 4.6 Å (Abb.: 14). Da der Abstand bei der *Threo*-Anordnung um 2.0 Å kürzer ist, sollte es mit Hilfe der NOESY-Spektroskopie möglich sein, eine Kopplung dieser Protonen nachzuweisen.

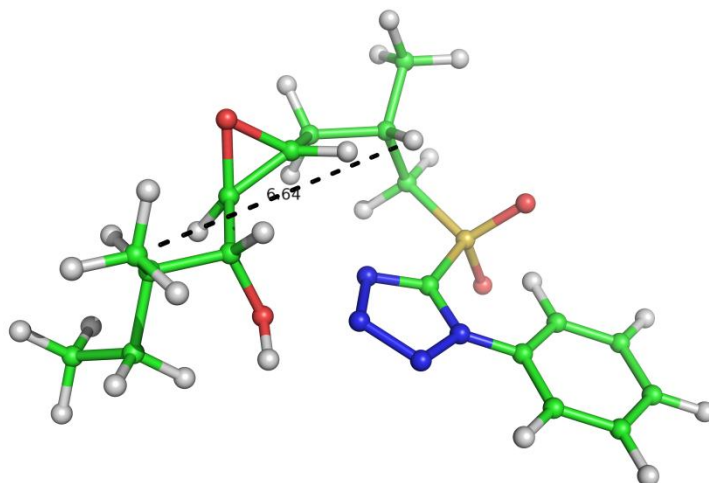


Abb. 13: Theoretisch berechnete *Erythro*-Anordnung des Epoxids **135**.

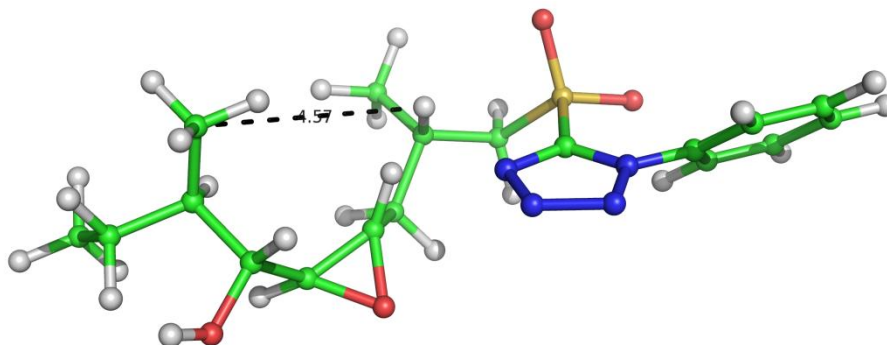


Abb. 14: Theoretisch berechnete *Threo*-Anordnung des Epoxids **135**.

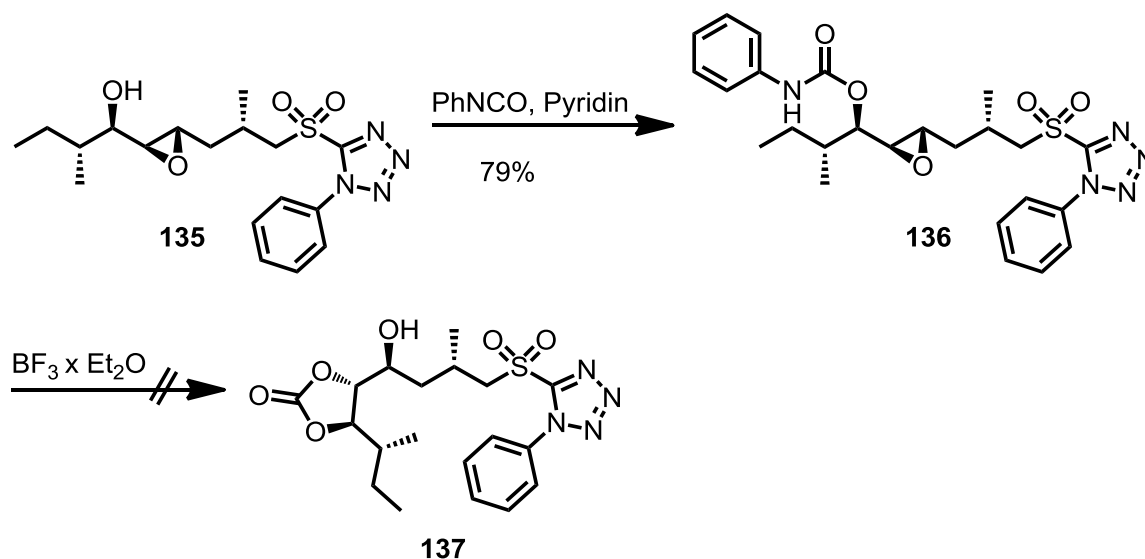
Im NOESY-Spektrum konnte eine schwache Kopplung zwischen dem Proton an C-2 und denen der Methylgruppe an C-7 beobachtet werden. Diese Beobachtung wäre bei einer größeren Distanz von 6.6 Å nicht mehr gemacht worden.

Diese Messung gibt einen ersten Hinweis auf das postulierte *threo*-Epoxid unserer Zielverbindung.

Ein weiterer Hinweis fand sich in der Literatur bei der Totalsynthese von Gephyronsäure.^[117] Dieses Macrolacton besitzt ebenfalls ein Epoxid in seiner Seitenkette mit einer *Threo*-Anordnung. Bei der stereoselektiven Sharpless-Epoxidierung mit (D)-(-)-Diethyltartarat konnte keine Bildung des Epoxids beobachtet werden. Dies wurde von den Autoren als „klassischer“ mismatched-Fall gedeutet. Sie führten dies auf die (S)-Konfiguration des Alkohols an C-11 zurück. In unserem Fall jedoch liegt eine (R)-Konfiguration an C-6 vor und die Epoxidierung führt ausschließlich mit (D)-(-)-Diethyltartarat zur Bildung eines Epoxids. Auch hierbei handelt es sich ebenfalls nur um einen Hinweis und nicht um einen sicheren Beweis für die postulierte *Threo*-Anordnung des Epoxids.

Ein Vergleich der Kopplungskonstanten beim geschützten Aglycon **116** brachte keinen Hinweis über die Konfiguration des Epoxids, da sich im ¹H-NMR-Spektrum die Protonen mit den Protonen von C-10 der C2-Seitenkette überlagerten. Auch die chemische Verschiebung im ¹³C-NMR-Spektrum weicht stark von der in Fulcinerin (**117**)^[11] ab.

Ebenfalls wurde versucht durch selektive Öffnung des Epoxids eine Aussage zur absoluten Konfiguration des Epoxides zu bekommen. Hierfür sollte durch Addition von Phenylisocyanat mit dem freien Alkohol an C-6 zum *N*-Phenylcarbamate **136** und anschließender Epoxidöffnung mit BF₃ · Et₂O zum Carbonat. **137**^[118] eine cyclische Verbindung entstehen (Schema 59). Durch die Kopplungskonstante der Protonen an C-5 und C-6 dieser cyclischen Verbindung sollte es möglich sein, Rückschlüsse auf die Konfiguration des Epoxids **135** zu ziehen.

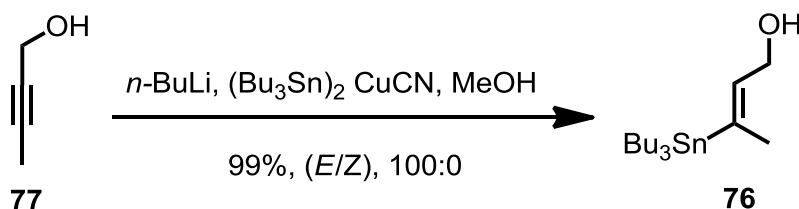


Schema 59: Versuch zur selektiven Öffnung des Epoxids **135**.

Leider erwies sich schon das *N*-Phenylcarbamats **136** als sehr instabile Verbindung. Trotz zahlreicher Versuche und schneller Umsetzung des *N*-Phenylcarbamats **136** konnte keine Bildung des Carbonats **137** im zweiten Schritt beobachtet werden.

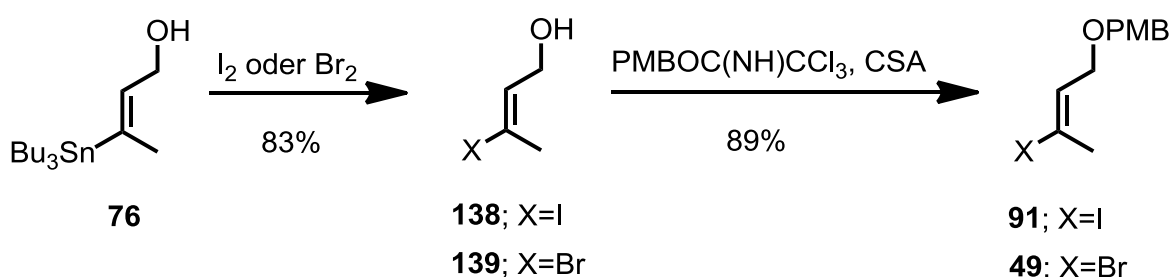
3.4.4 Synthese der PMB-Ether **49** und **91** und des Stannans **57**

Die Synthese des Alkohols **76** erfolgte nach einem Protokoll von Ardisson.^[75,76] Die Synthese verlief hoch (*E*)-diastereoselektiv, wenn der Reaktionslösung 110 Äquivalente Methanol zugegeben wurden. Alkohols **76** konnte in 99% Ausbeuten als sehr stabiles Zinnorganyl erhalten werden (Schema 60).



Schema 60: Synthese des Alkohols **76**.

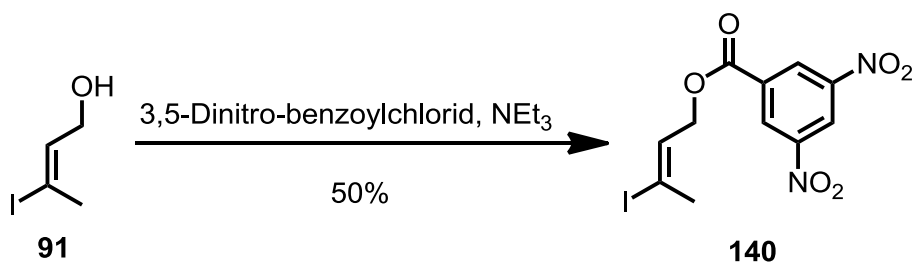
Um diesen Teil mit dem Kalium-Trifluoroborat **88** der Borylierungsroute in einer Suzuki-Kreuzkupplung zu verknüpfen, wurde zunächst ein Halogen-Metall-Austausch durchgeführt (Schema 61). Es konnten sowohl der iodierte Alkohol **138** als auch der bromierte Alkohol **139** in 83% (Lit.: 100%) Ausbeute erhalten werden.^[119] Um diese Verbindungen vor Licht zu schützen, wurde ab dieser Stufe in Braunglaskolben gearbeitet. Als nächstes wurde die noch freie Hydroxygruppe PMB-geschützt, was zum PMB-Ether **49** bzw. PMB-Ether **91** in 89% (Lit.: 86%) Ausbeute führte.^[120]



Schema 61: Synthese der PMB-Ether **49** und **91**.

Bei der Suzuki-Kreuzkupplung stellte sich heraus, dass der iodierte PMB-Ether **91** unter den Bedingungen nur geringe Ausbeuten von 30% lieferte.^[77] Bessere Ausbeuten wurden mit dem bromierten PMB-Ether **49** erhalten.

Da keine direkten Kopplungen zwischen zwei Protonen der (*E*)-selektiven Doppelbindung gemessen werden konnte, wurde auch in diesem Fall versucht, aus den öligen Alkohol **138** und dem Alkohol **139** durch Synthese mit der freien Hydroxygruppe eine fest Verbindung für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten (Schema 62).



Schema 62: Synthese des Esters **140**.

Dies gelang in einer einstufigen Synthese durch Veresterung mit 3,5-Dinitrobenzoesäurechlorid mit dem iodierten Alkohol **138** zum Ester **140** in 50% Ausbeute. Nach dem Umkristallisieren konnte mittels Einkristallröntgenbeugung die (*E*)-Selektivität der Doppelbindung bewiesen werden (Abb.: 15).

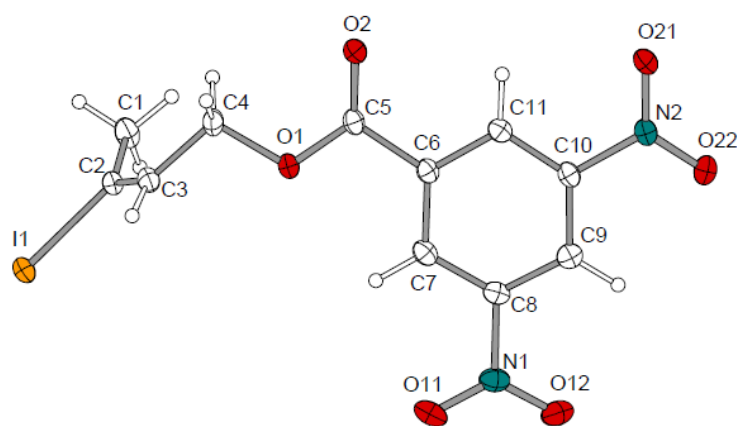
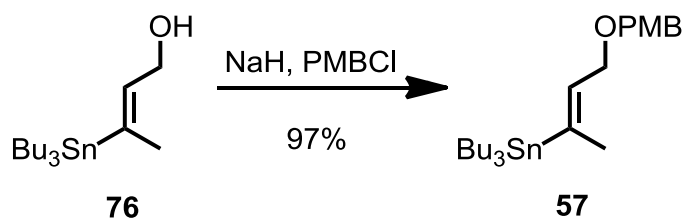


Abb. 15: Kristallstruktur des Esters **140**.

In der Formylierungsroute sollte dieser Teil der C7-Seitenkette mit Hilfe einer Stille-Kreuzkupplung an das Triflat **63** gekuppelt werden. Die hierfür benötigte Verbindung war ein Stannan. Auch hier konnte auf eine literaturbekannte Synthese durch Schützung des Alkohols **76** mit PMBCl zurückgegriffen werden (Schema 63).^[121]



Schema 63: Synthese des Stannans (**57**).

Die Schützung zum Stannan **57** gelang in 97% Ausbeute (Lit.: 80%).

4. Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

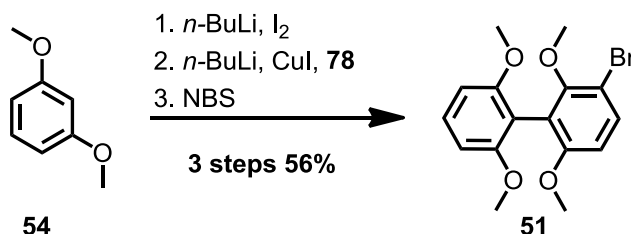
Auf dem Weg zu einer Totalsynthese von Fulcinerosid (**1**) wurden drei verschiedene Syntheserouten für das Dibenzofuran **44**, **55** und **62** entwickelt, von denen die Formylierungsrouten geeignet war, um das geschützte Aglycon **115** und **116** darzustellen. Es war weiterhin möglich zwei Syntheserouten zur Darstellung der vollständigen C2-Seitenkette dem Ethylester **52** und der verkürzten C2-Seitenkette dem Sulfon **65** darzustellen. Auch konnte die C7-Seitenkette konvergent dargestellt werden und die einzelnen Teile an das Triflat **63** und den Aldehyd **62** geknüpft werden. Die Grundlagen für eine mögliche Totalsynthese durch Darstellung der Aglyca **115** und **116** wurden gelegt.

Die einzelnen Schritte und Ausbeuten der jeweiligen Syntheserouten werden im Folgenden noch einmal zusammengefasst.

4.2 Summary

4.2.1 Summary of the borylation route and the ethylester **52**

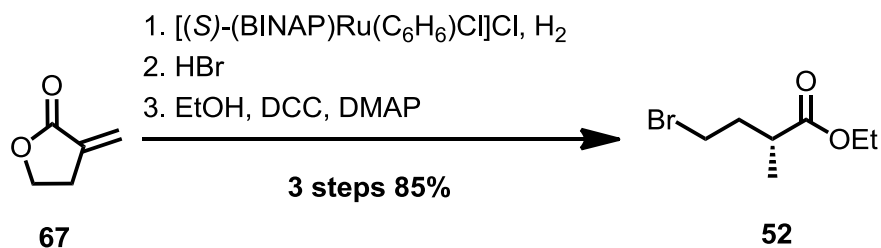
Starting with commercially available 1,3-dimethoxyresorcin (**54**), it was possible to synthesize the monobromated biphenyl **51** in three steps and 56% yield (scheme 64).



Scheme 64: Synthesis of the monobromated biphenyl **51**.

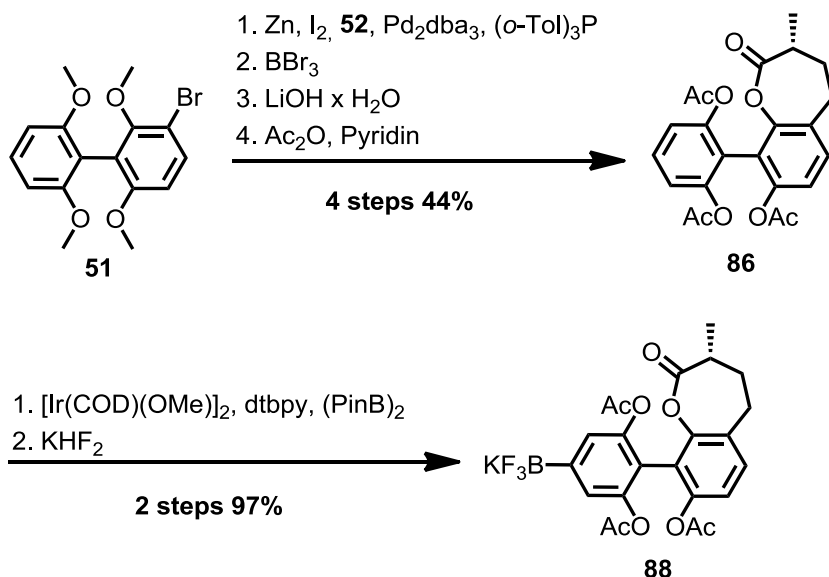
The next step was the coupling of the monobromated biphenyl **51** with ethylester **52**.

Synthesis of the ethylester **52** succeeded in three linear steps starting with commercially available α -methylene- γ -butyrolactone (**67**) in 85% overall yield (scheme 65).



Scheme 65: Synthesis of the ethylester **52**.

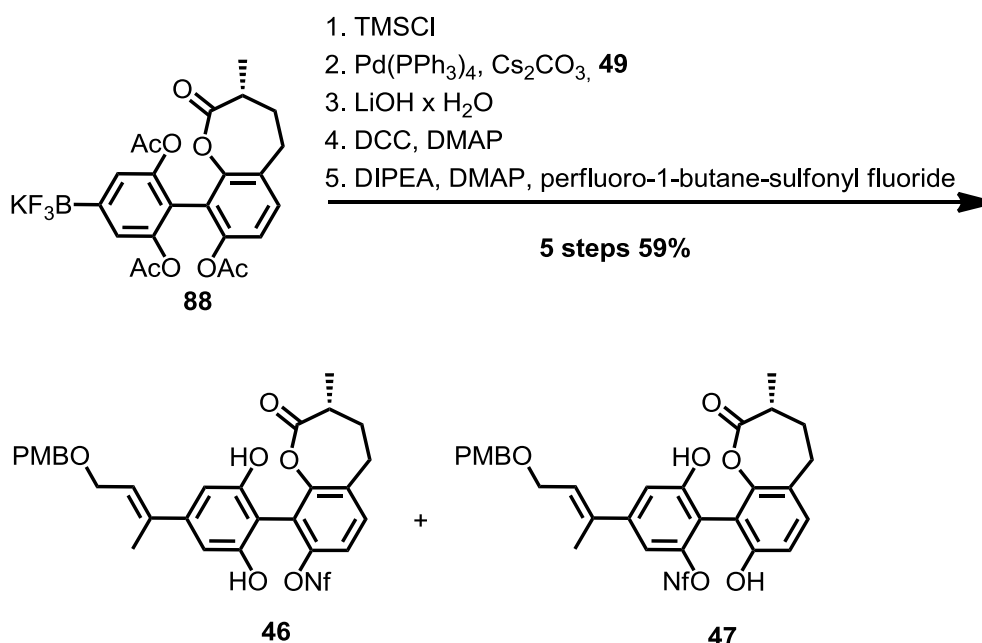
Coupling of the ethylester **52** and biphenyl **51** succeeded via Negishi-crosscoupling chemistry. Phenylloxepinone **86** was synthesized in one convergent and three linear steps in 44% overall yield (scheme 66).



Scheme 66: Synthesis of the potassium-trifluoroborate **88**.

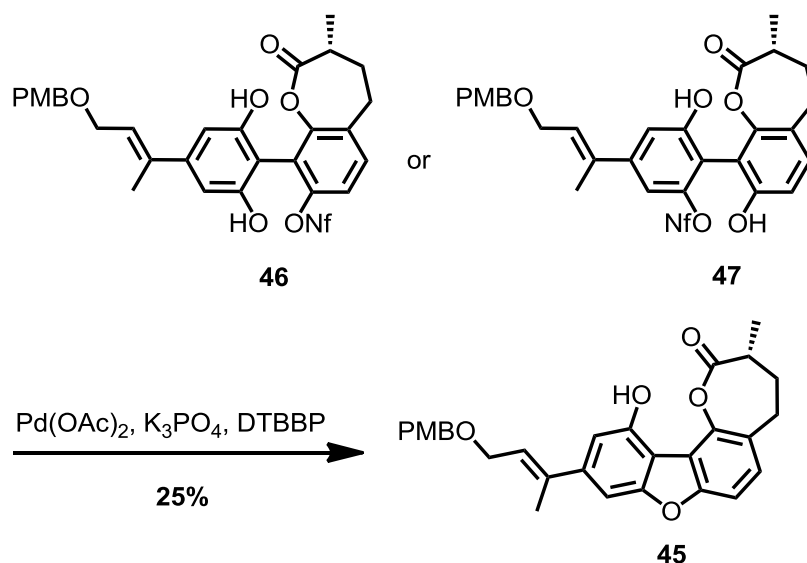
Conduction of the first key step the *meta*-selective borylation, started with phenyloxepinone **86**. The boronic ester **87** was converted *in situ* into the potassium-trifluoroborate **88** which could be recrystallised.

For the next crosscoupling the potassium-trifluoroborate **88** was converted into the more reactive boronic acid. Potassium-trifluoroborate **88** and the PMB-ether **49** were coupled in a Suzuki-crosscoupling. **88** was converted into the nonaflate **46** and **47** in one convergent and five linear steps in 59% yield overall (scheme 67).



Scheme 67: Synthesis of the nonaflate **46** and **47**.

The last key step and last step of the borylation route was the ring closure of the dibenzofuran **45**. In a Hartwig-Buchwald-crosscoupling reaction the dibenzofuran **45** was synthesized in only 25% yield in spite of extensive optimisation work (scheme 68).

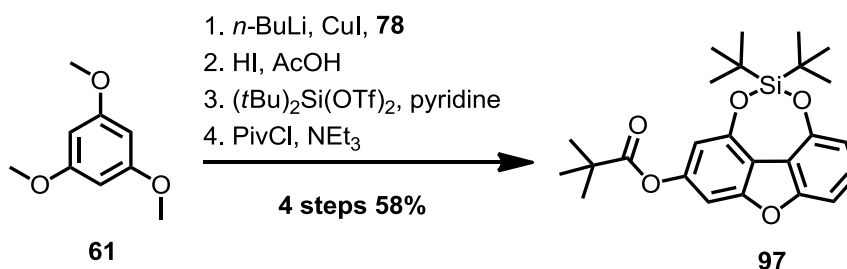


Scheme 68: Synthesis of the dibenzofuran **45**.

The borylation route consisted of fifteen linear and two convergent steps. Dibenzofuran **45** was synthesized in 3.5% yield overall.

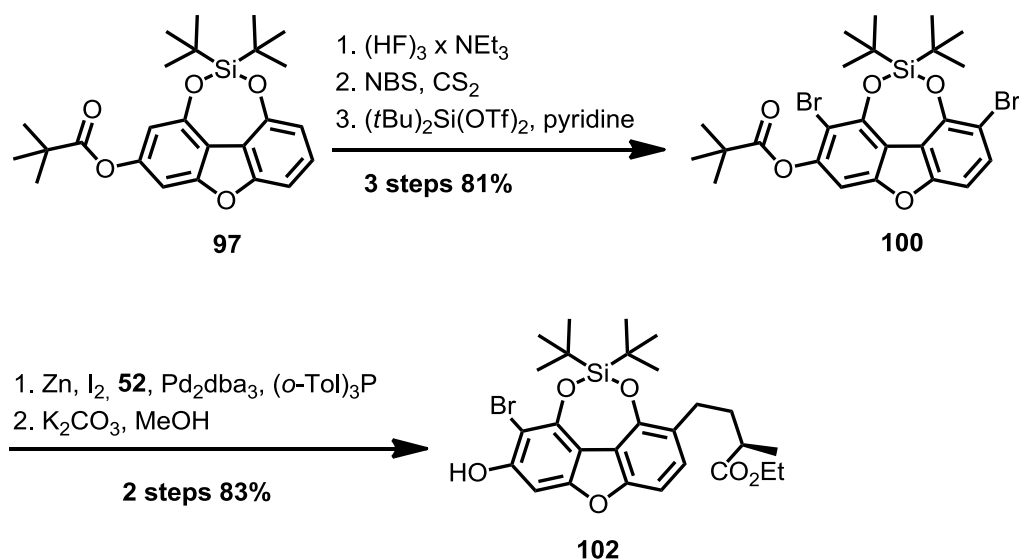
4.2.2 Summary of the bromination route

Dibenzofuran **97** was synthesized in four linear steps starting with commercially available 1,3,5-Trimethoxybenzene (**61**) and 2-Iodo-1,3-dimethoxyresorcin (**78**) in 58% overall yield (scheme 69).



Scheme 69: Synthesis of the dibenzofuran **97**.

Following the deprotection of the silyl group the selective bromination of the C2- and the C8-position was realized as the first key step. Dibenzofuran **100** was synthesised in three linear steps and 81% overall yield. In the next two steps, ethylester **52** was coupled with dibenzofuran **100** in a Negishi cross-coupling as an additional further key step. Dibenzofuran **102** was achieved in 83% overall yield (scheme 70).

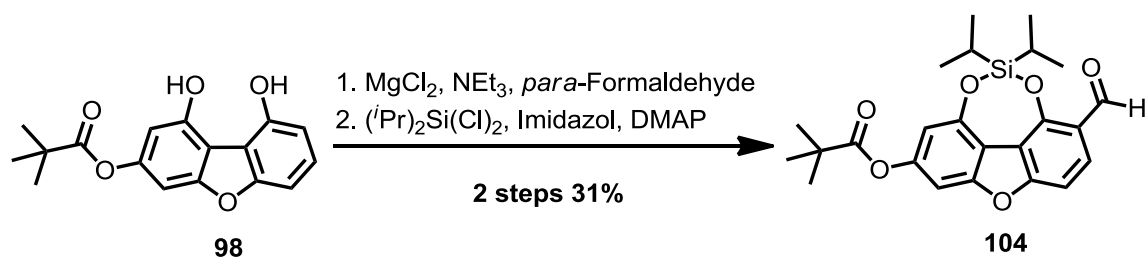


Scheme 70: Synthesis of dibenzofuran **102**.

In spite of extensive optimisation work it was not possible to remove the bromoatom at the C8-position. The bromination route consisted of ten linear steps in addition to one convergent step. Dibenzofuran **102** was synthesised in 32% overall yield.

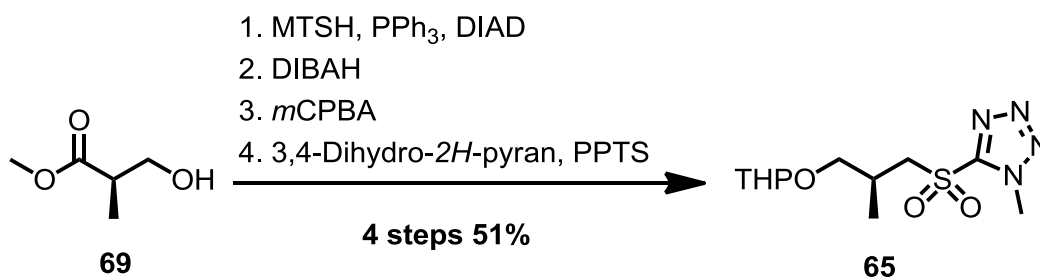
4.2.3 Summary of the formylation route and the sulfone **65**

Starting with dibenzofuran **98** a selective formylation of the C2-position was the first key step. Dibenzofuran **104** was obtained in two steps in 31% overall yield (scheme 71).



Scheme 71: Synthesis of dibenzofuran **104**.

Synthesis of the reduced C2-side chain sulfone **65** started with the commercially available Roche-ester **69**. Sulfone **65** was obtained in four linear steps and 51% overall yield (scheme 72).

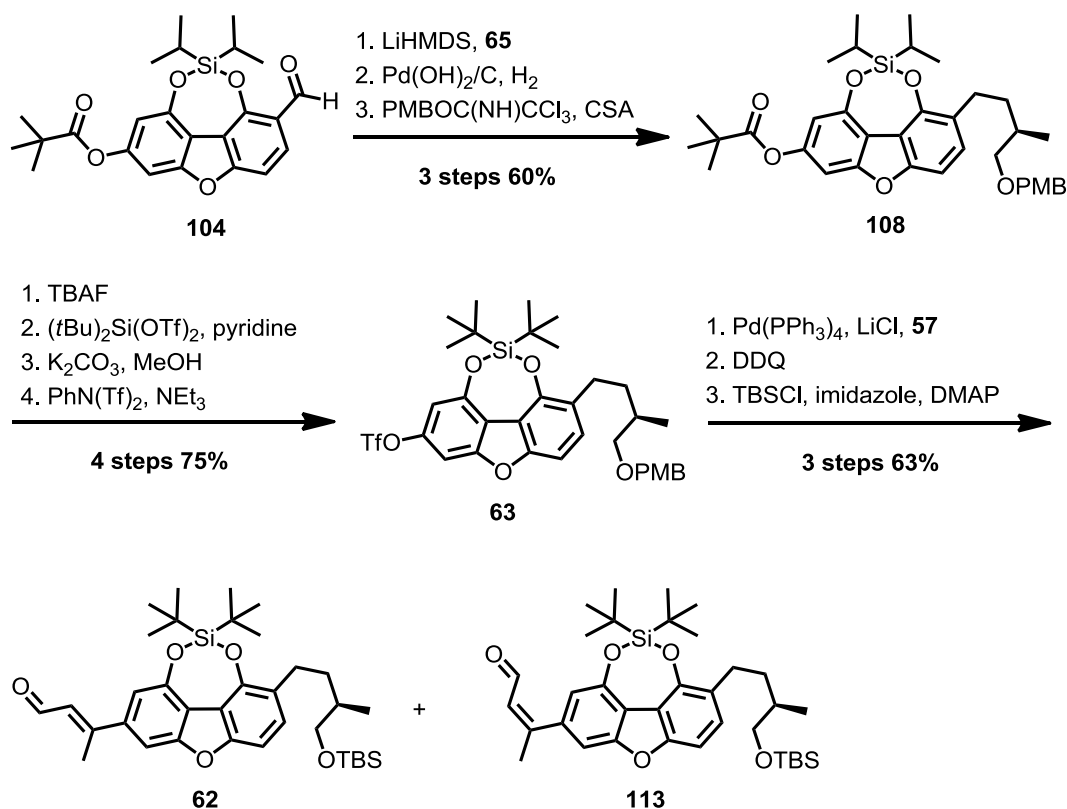


Scheme 72: Synthesis of sulfone **65**.

In a Julia-Kocienski-olefination dibenzofuran **104** was coupled with sulfone **65**. In two further steps dibenzofuran **108** was obtained in one convergent and two linear steps in 60% overall yield (scheme 73).

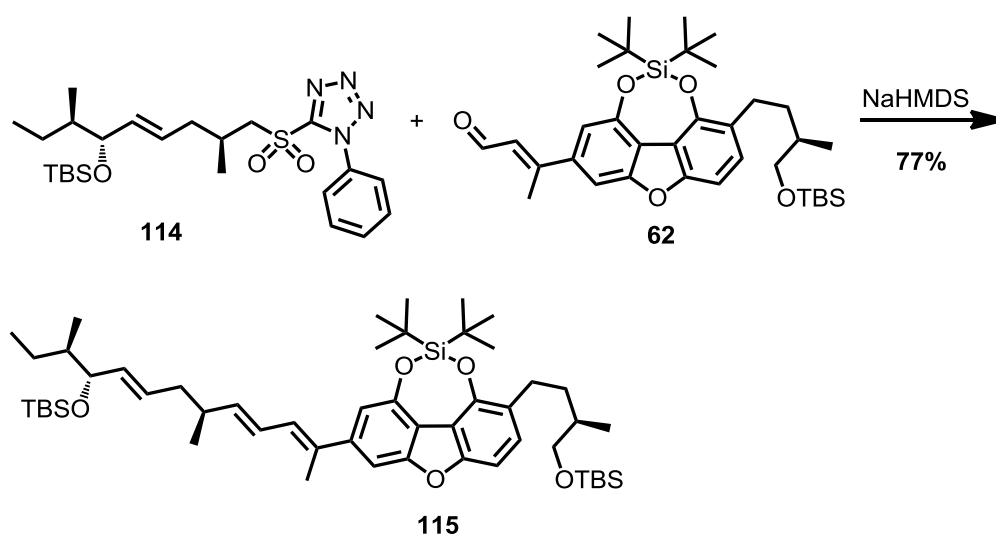
Triflate **63** was obtained in four further steps by exchange of the silyl group in 75% overall yield.

In a Stille-cross coupling triflate **63** was coupled with stannane **57**. The aldehydes **62** and **113** were obtained in one convergent and two linear steps in 63% overall yield (scheme 73).



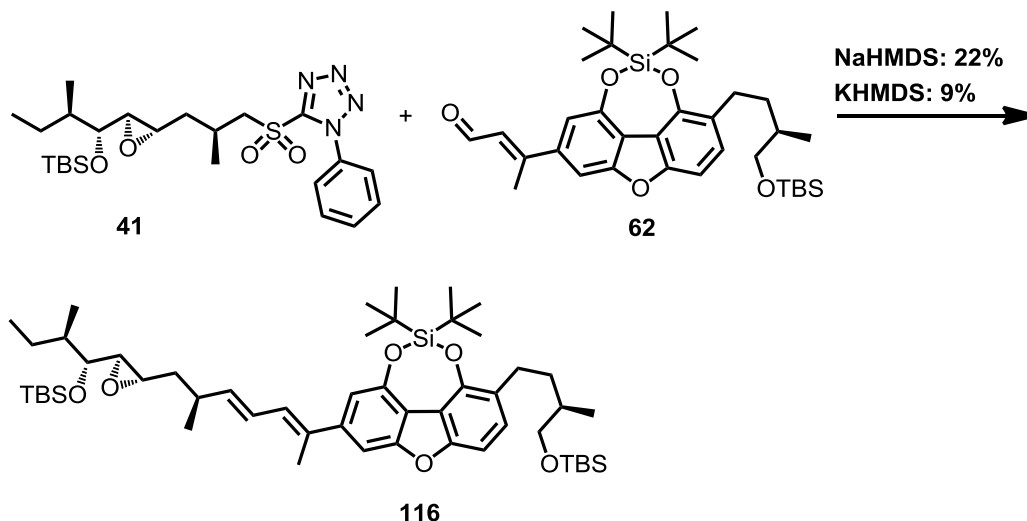
Scheme 73: Synthesis of the aldehyde **62** and **113**.

With aldehyde **62** and sulfone **114** it was possible to synthesize the protected aglycon and the complete C7-side chain in a final Julia-Kocienski-olefination. The protected aglycon **115** without epoxide could be obtained in 77% yield (scheme 74).



Scheme 74: Synthesis of the aglycon **115** without epoxide.

With aldehyde **62** and silyl ether **41** it was possible to synthesize the protected aglycon and the complete C7-side chain in the final Julia-Kocienski-olefination. The protected aglycon **116** with epoxide could be obtained in maximum 22% yield (scheme 75).



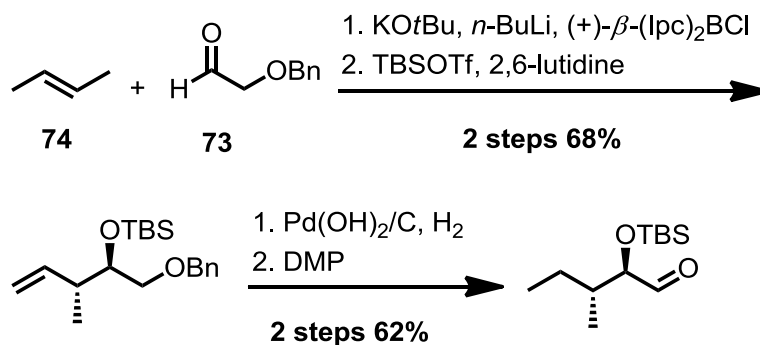
Scheme 75: Synthesis of the aglycon **116** with epoxide.

A deprotection of the silyl groups to yield the native aglycon Fulcinerin (**117**) was not successful.

The formylation route contains 19 linear and three convergent steps. Aglycon **115** without epoxide could be obtained in 3.2% overall yield. Aglycon **116** with epoxide could be obtained in 0.9% overall yield.

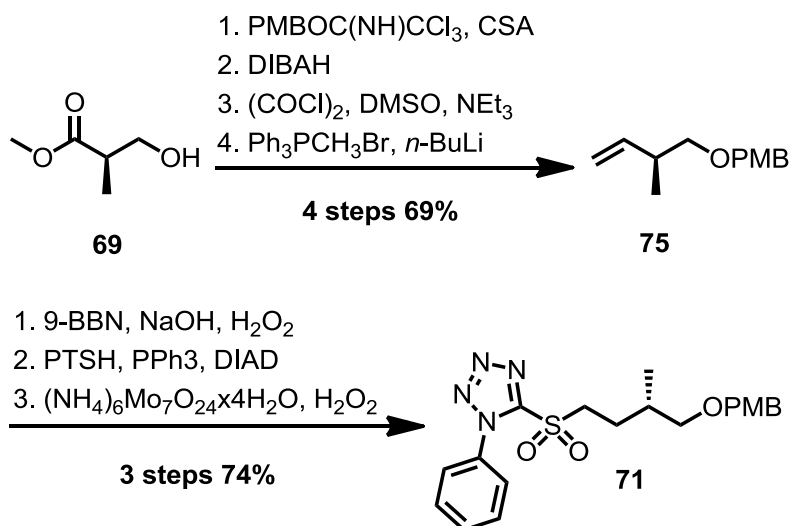
4.2.4 Summary of the C7-side chain route

Aldehyde **70** was synthesized by a substrate controlled crotylation in four linear steps and 42% overall yield (scheme 76).



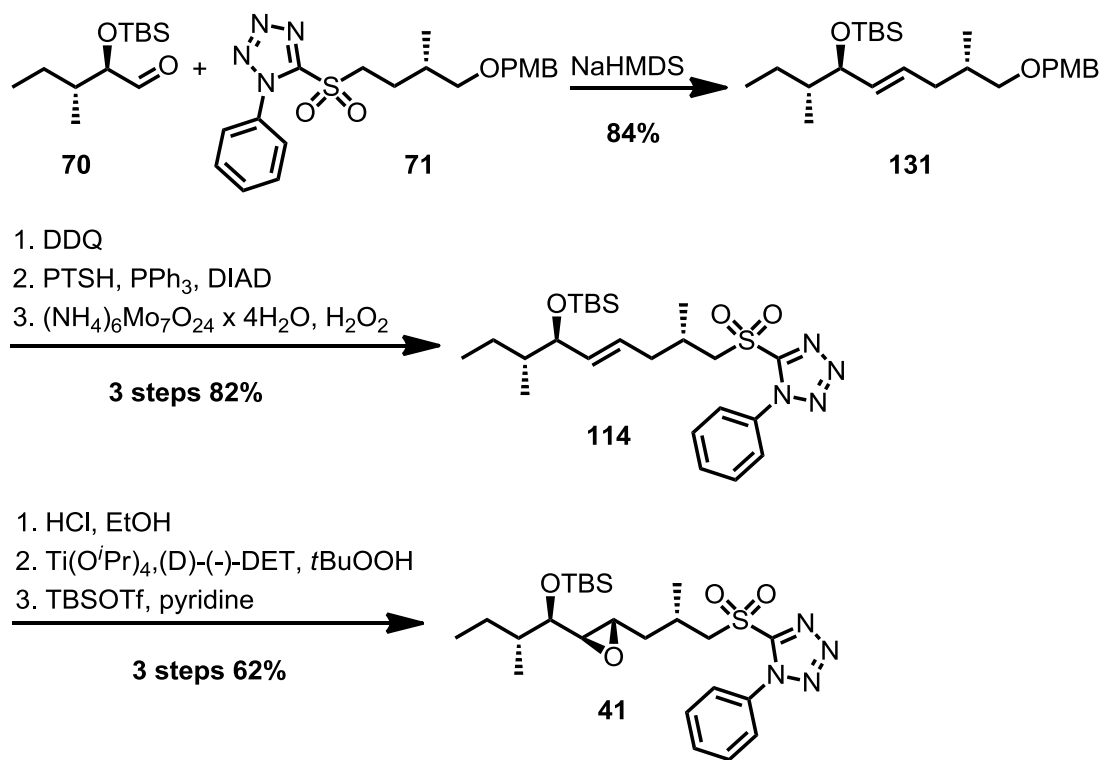
Scheme 76: Synthesis of aldehyde **70**.

Sulfone **71** could be synthesised in seven linear steps based on commercial available Roche-ester **69** in 51% overall yield (scheme 77).



Scheme 77: Synthesis of sulfone **71**.

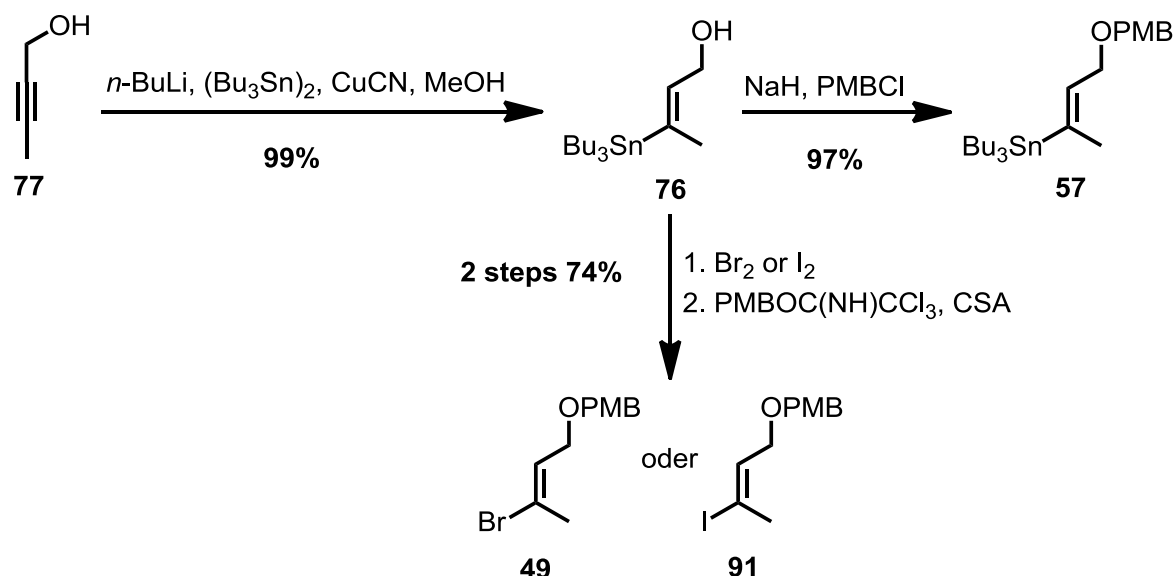
Aldehyde **70** and sulfone **71** were linked in a Julia-Kocienski-olefination. In three further steps. Sulfon **114** was obtained in 69% overall yield. In three further steps sulfone **41**, was obtained in 62% overall yield via Sharpless-epoxidation as the key step (scheme 78).



Scheme 78: Synthesis of sulfone **41**.

Sulfone **41** was obtained in 18 linear and three convergent steps in 9.2% overall yield.

Alcohol **76** was synthesized following reported procedures hydrostannylation^[75,76] based on commercially available 2-Butyn-1-ol (**77**). Alcohol **76** could either be directly converted into stannane **57** or it could be converted into PMB-ethers **49** or **91** via halogen-metal-exchange in two steps (scheme 79).

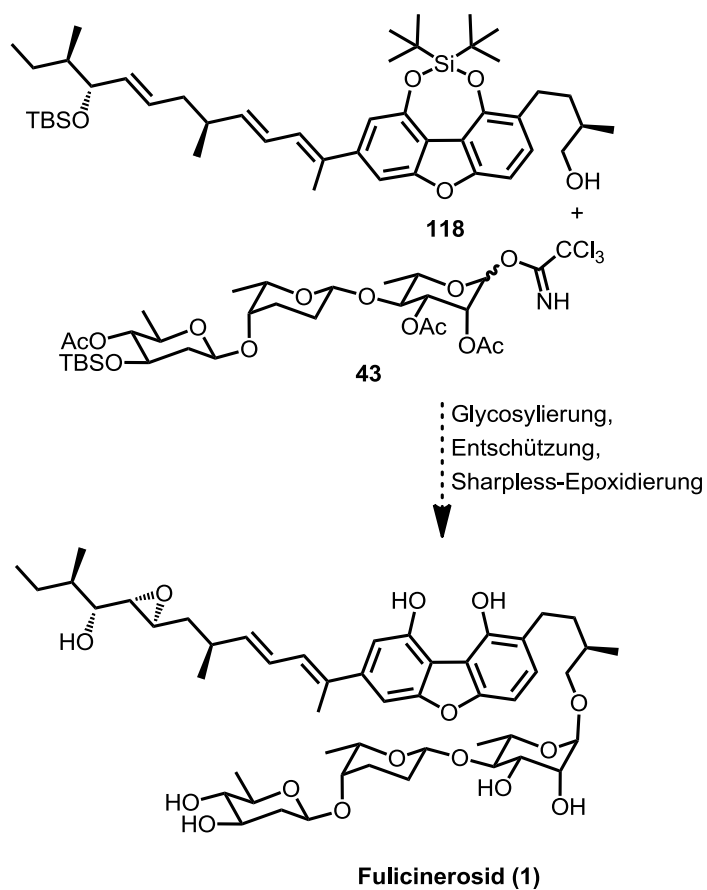


Scheme 79: Synthesis of stannane **57** and the PMB-ethers **49** and **91**.

Stannane **57** was obtained in 96% yield in two linear steps. PMB-ethers **49** and **91** were obtained in three linear steps in 73% overall yield.

4.3 Ausblick

Mit der Darstellung der geschützten Aglyca **115** und **116** sollte es nach dem Entschützen der Schutzgruppe an C-13 auch möglich sein das Trisaccharid **43** an das Aglycon zu glycosilieren. Bei verwendung des Aglycons **116** könnte nach der finalen Entschützung der Naturstoff Fulcicerosid (**1**) erhalten werden. Da die Ausbeuten bei der Finalen Julia-Kocienski-Olefinierung mit dem Epoxid zu drastischen Ausbeuteverlusten führten, wird es sinnvoll sein, die Glycosilierung mit dem Aglycon **118** ohne Epoxid durchzuführen und die Sharpless-Epoxidierung auf die letzte Stufe zu legen (Schema 80).



Schema 80: Mögliche Totalsynthese von Fulcinerosid (1).

5. Experimenteller Teil

Materialien und Methoden

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer von höher siedenden Verunreinigungen abdestilliert.

Alle Reaktionen bei tiefen Temperaturen bzw. mit hydrolyse- oder sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Es wurde eine Wechselhahnanlage mit einer Drehschiebervakuumpumpe (Vakuubrand RZ5, Enddruck ca. 7.5×10^{-3} mbar) verwendet. Spritzen und Kanülen wurden vor Gebrauch mit Argon gespült.

Alle kommerziell erhältlichen Reagenzien wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung verwendet.

Reagenzien und Lösungsmittel

Lösungsmittel für luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden vor Gebrauch folgendermaßen destilliert:

Dichlormethan: Erhitzen unter Rückfluss über Calciumhydrid und anschließende Destillation unter Argon.

Methanol: Erhitzen über Magnesiumspänen unter Rückfluss und anschließende Destillation unter Argon.

Diethylether: Vortrocknen mit Kaliumhydroxid, Erhitzen unter Rückfluss über Natrium/Kalium und anschließende Destillation unter Argon.

Tetrahydrofuran: Vortrocknen mit Kaliumhydroxid, Erhitzen unter Rückfluss über Natrium/Benzophenon als Feuchtigkeits- und Sauerstoffindikator und anschließende Destillation unter Argon.

Toluol: Erhitzen unter Rückfluss über Natrium und anschließende Destillation unter Argon.

Dimethylformamid: Einen Tag trocknen über Molsieb und am nächsten Tag Destillation unter Argon bei 15 mbar.

DME: Erhitzen unter Rückfluss über Calciumhydrid und anschließende Destillation unter Argon.

Triethylamin wurde über Calciumhydrid getrocknet und unter Argon destilliert.

Wasser wurde durch einen Ionenaustauscher gereinigt.

Phosphatpuffer, pH=7, wurde durch Lösen von 156 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ und 178 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ in 1 L Wasser hergestellt.

Chromatographie

Dünnschichtchromatogramme wurden auf DC-Fertigplatten *Kieselgel 60* auf Glas mit einem *Fluoreszenzmarker F₂₅₄* der Firma *Merck* ausgeführt. Die Substanzen wurden durch Betrachtung unter einer UV-Lampe ($\lambda=254$ nm, 366 nm) oder durch Anfärben mit:

Cer(IV)-sulfat/Molybdatophosphorsäure-Tauchlösung: 10 g Ammoniummolybdat-Hexahydrat, 0.4 g Cer(IV)-sulfat, 10 mL konzentrierte Schwefelsäure und in 90 mL Wasser gelöst

Kaliumpermanganat-Tauchlösung: 3.0 g Kaliumpermanganat und 20.0 g Na_2CO_3 wurden in 240 mL H_2O gelöst und mit 5 mL 5%iger NaOH-Lösung versetzt.

Flashchromatographie: Als stationäre Phase wurde *Kieselgel 60* (Korngröße 40-63 μm) der Firma *Merck* verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel waren von technischer Qualität und wurden vor Gebrauch am Rotationsverdampfer destilliert.

Physikalische Daten

Kernresonanzspektren (NMR) wurden bei Raumtemperatur auf den Geräten *Bruker AV-300, DRX-400, DRX-500 und DRX-600* Spektrometer der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur gemessen. In Klammern sind jeweils die Messfrequenz in MHz sowie das Lösungsmittel vermerkt. Messungen an den drei letztgenannten Geräten wurden in der NMR-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg von G. Häde, A. Mbonimana, K. Pützer und Dr. R. Wagner durchgeführt. Als

interner Standard für die ^1H -NMR-Spektren dienten die Restprotonen des Lösungsmittels (CDCl_3 : $\delta = 7.26$ ppm, d_6 -DMSO: $\delta = 2.50$ ppm, d_6 -Aceton: $\delta = 2.05$). Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden breitbandenkoppelt aufgenommen und auf das deuteriumgekoppelte Lösungsmittelsignal kalibriert (CDCl_3 : $\delta = 77.16$ ppm, d_6 -DMSO: $\delta = 39.52$ ppm, d_6 -Aceton: $\delta = 29.84$ bzw. 206.26). Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben.

Zur Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale wurden 2D-Experimente durchgeführt (COSY, NOESY, HMQC, HMBC), wobei Standardpulssequenzen zum Einsatz kamen. Aufgelöste Multipletts wurden nach 1. Ordnung analysiert, wobei Kopplungskonstanten den ^1H -Spektren entnommen wurden. Multiplizitäten: s = Singulett/Sextett/Septett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett/Quintett, o = Oktett, p = pseudo, br = breit. Bei nicht aufgelösten Multipletts erfolgt die Angabe der chemischen Verschiebung als Bereich (m).

Die Messung von ^{19}F -NMR-Spektren erfolgte an einem AV-300-Spektrometer der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur. ^{11}B -NMR-Spektren wurden von G. Häde an einem DRX-400-Spektrometer der Firma *Bruker* gemessen.

Infrarotspektren wurden mit einem *IFS 88* Interferometer der Firma *Bruker* oder einem *Nicolet Magna-IR 750* Spektrometer von der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben, die Intensitäten mit b (breit), s (stark), m (mittel) und w (schwach).

Spezifische optische Drehung wurde am *Spektrophotopolarimeter 241* der Firma *Perkin Elmer* bei einer Küvettenlänge von 10 cm vermessen. Als Lösungsmittel wurden Ethanol absolut (99.8%) der Firma *Sigma-Aldrich* oder CHCl_3 welches vor dem Gebrauch über aktiviertes basisches Aluminiumoxid gefiltert wurde verwendet. Die Drehwerte $[\alpha]$ sind in [$\text{mL} \cdot (\text{mg} \cdot \text{dm})^{-1}$] und die Konzentration c in [$\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$] angegeben.

Massenspektren (MS) wurden in der Massen-Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg mit einem *Finnigan LTQ-FT* der Firma *Thermo Fischer Scientific* (HR-ESI), einem *QStar-Pulsar i* der Firma *Applied Biosystems* (HR-ESI) sowie einem *CH7* (EI), einem *TSQ 700* (EI und ESI), einem

TSQ 7000 (EI und ESI) bzw. einem *MAT 95* (HR-MS-EI und HR-MS-ESI) der Firma *Finnigan* gemessen. Die Ionenmassen m/z sind in u angegeben. Für die Aufnahme aller EI-Spektren betrug die Ionisierungsenergie 70 eV. Die Massenpeaksignale in m/z - Einheiten sind in u angegeben.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Einkristall-Röntgendiffraktogramme wurden in der Zentralen Abteilung für Kristallstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg von G. Geiseler, R. Riedel und Dr. K. Harms an einem *IPDS2*-Diffraktometer der Firma *STOE* aufgenommen. Die Analyse der Reflexdaten wurde von Herrn Dr. K. Harms mit dem Programmpaket *SHELXL98* durchgeführt.

Schmelzpunkte: Alle Schmelzpunkte wurden mit einem *Stuart SMP10* Heizmikroskop in einer einseitig offenen Kapillare bestimmt und wurden nicht korrigiert.

Mikrowelle: Reaktionen unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung wurden in einer *Discover System 908010* Labormikrowelle der Firma *CEM* durchgeführt.

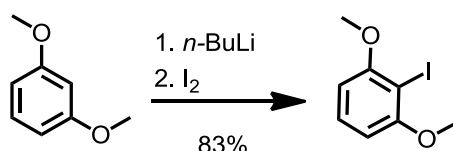
Sprache

Um eine spätere Publikation bislang unveröffentlichter Ergebnisse in den gängigen englischsprachigen Fachzeitschriften zu erleichtern, wurden die Versuchsbeschreibungen nach Absprache mit dem Promotionsausschuss in englischer Sprache verfasst.

5.1 Versuchsbeschreibungen

5.1.1 Synthesen der Borylierungsroute und des Ethylesters (52)

2-Iodo-1,3-dimethoxybenzene (**78**)^[63,64]



1,3-Dimethoxybenzene (54)	19.0 mL	145 mmol	1.00 eq
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in <i>n</i> -hexane)	63.5 mL	159 mmol	1.10 eq
iodine	37.3 g	146 mmol	1.01 eq
TMEDA	0.06 mL	0.40 mmol	0.003 eq

1,3-Dimethoxybenzene (**54**) (19.0 mL, 145 mmol) and TMEDA (0.06 mL, 0.40 mmol) were dissolved in Et₂O (75 mL). The solution was cooled to 0 °C and *n*-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 63.5 mL, 159 mmol) was slowly added. The reaction mixture was stirred at r.t. for 18 h. Iodine (37.3 g, 146 mmol) in THF (75 mL) was added at 0 °C and the resulting reaction mixture was stirred for 18 h. The reaction mixture was poured into sat. aq. Na₂SO₃ (100 mL). The mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 30 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was concentrated *in vacuo*. The crude product was recrystallized from acetone. 2-iodo-1,3-Dimethoxybenzene (**78**) (31.6 g, 116 mmol, 83%) was obtained as a white solid.

The analytical data matched the literature known values.^[63,64]

TLC: R_f = 0.57 (*n*-hexane/ethyl acetate, 1:1).

mp.: 104 °C (acetone).

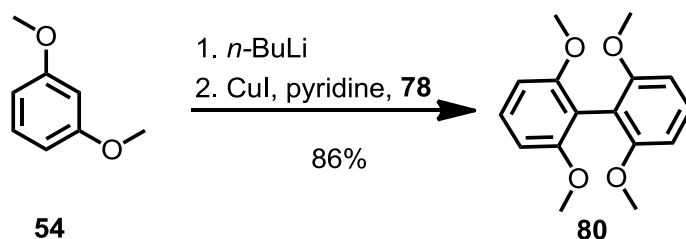
mp. (lit.): 104.8 °C (acetone).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 3.88 (s, 6H, 2xOCH₃), 6.49 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, 4-*H*, 6-*H*), 7.26 (t, 1H, *J* = 9.0 Hz, 5-*H*).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 56.6 (2xOCH₃), 77.4 (C2), 104.2 (2C, C4, C6), 129.8 (C5), 159.8 (2C, C1, C3).

IR: (KBr): 3014 (w), 2976 (w), 2944 (w), 2840 (w), 1586 (m), 1567 (m), 1457 (s), 1430 (m), 1253 (m), 1094 (m), 1014 (m), 768 (m), 739 (w), 706 (w), 613 (w), 592 (w).

2,2',6,6'-Tetramethoxybiphenyl (80)^[63,64]



1,3-Dimethoxybenzene (54)	12.6 mL	96.5 mmol	1.10 eq
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in <i>n</i> -hexane)	42.5 mL	107 mmol	1.27 eq
CuI	18.4 g	96.5 mmol	1.10 eq
1-Iodo-2,6-dimethoxybenzene (78)	20.0 g	75.7 mmol	1.00 eq

1,3-Dimethoxybenzene (**54**) (12.6 mL, 96.5 mmol) was dissolved in Et₂O (150 mL) and *n*-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 42.5 mL, 107 mmol) was added. The resulting mixture was stirred at r.t. for 18 h. CuI (18.4 g, 96.5 mmol), dried over night in an oven at 110 °C, was added in portions and the mixture was stirred at r.t. for 2 h. 2-Iodo-1,3-dimethoxybenzene (**78**) (20.0 g, 75.7 mmol) dissolved in pyridine (180 mL) was added. The mixture was heated to 80 °C and most of the Et₂O was distilled off. The solution was stirred at 85 °C for 3 d. The reaction mixture was poured onto ice and acidified with hydrochloric acid (4 M, 400 mL). The solid residue was collected by filtration and the residue was washed with CH₂Cl₂ (120 mL). The combined organic layers were washed with conc. aq. NH₄OH until no blue colour of the aqueous layer was observed. The layers were separated and the aqueous layer

was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 50 mL). The combined organic layers were washed with brine (100 mL) dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was recrystallized from EtOH. 2,2',6,6'-tetramethoxybiphenyl (**80**) (17.7 g, 83.0 mmol, 86%) was obtained as a white solid.

The analytical data matched the literature known values.^[63,64]

TLC: $R_f = 0.56$ (*n*-hexane/ethyl acetate, 1:1).

mp.: 174 - 175 °C (EtOH).

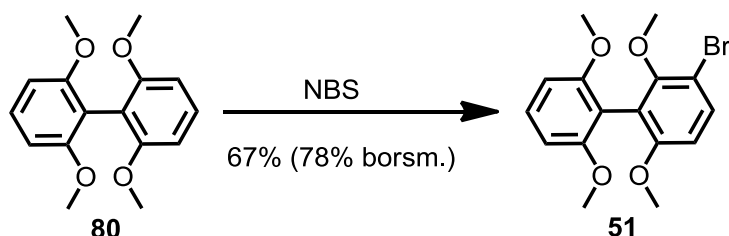
mp. (lit.): 174 - 175 °C (EtOH).

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.73$ (s, 12H, 4 x OCH_3), 6.67 (d, 4H, $J = 7.5$ Hz, 4 x 3-*H*), 7.29 (t, 2H, $J = 9.0$ Hz, 2 x 4*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 56.2$ (2 x OCH_3), 104.6 (C3), 112.7 (C1), 128.8 (C4), 158.5 (C2).

IR: (KBr): 3085 (w), 3005 (m), 2957 (m), 2830 (w), 2139 (w), 1885 (w), 1676 (w), 1587 (s), 1472 (s), 1450 (s), 1426 (s), 1306 (m), 1272 (m), 1246 (s), 1163 (w), 1111 (s), 1037 (m), 1003 (m), 899 (w), 775 (m), 719 (s), 615 (w), 572 (m), 541 (w).

3-Brom-2,2',6,6'-Tetramethoxybiphenyl (**51**)



biphenyl 80	11.3 g	41.3 mmol	1.00 eq
NBS	7.35 g	41.3 mmol	1.00 eq
NH_4NO_3	0.33 g	4.13 mmol	0.10 eq

Experimenteller Teil

Biphenyl **80** (11.3 g, 41.3 mmol) was dissolved in CH₃CN (170 mL) and the solution was cooled to 0 °C. NBS (7.35 g, 41.3 mmol) and NH₄NO₃ (0.33 g 4.13 mmol) were added and the reaction mixture was stirred at r.t. for 18 h. The reaction mixture was poured into water (130 mL) and extracted with ethyl acetate (3 x 50 mL). The combined organic layers were washed with water (50 mL), dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 99:1 - 98:2 - 97:3 - 96:4). Biphenyl **51** (9.78 g, 27.7 mmol, 67% or 78% on the basis of 1.59 g recovered starting material **80**) was obtained as a white solid.

TLC: R_f = 0.53 (*n*-hexane/MTBE, 3:1).

mp.: 117 - 118 °C (Et₂O).

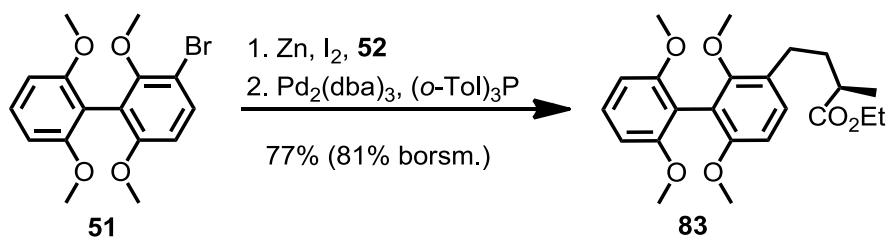
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 3.49 (s, 3H, OCH₃), 3.70 (s, 3H, OCH₃), 3.73 (s, 6H, 2 x OCH₃), 6.68-6.63 (m, 3H, 5-*H*, 3'-*H*, 5'-*H*), 7.32 (t, 1H, *J* = 9.3 Hz, 4'-*H*), 7.50 (d, 1H, *J* = 9.3 Hz, 4-*H*).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 55.7 (2 x OCH₃), 56.0 (OCH₃), 60.1 (OCH₃), 103.8 (2C, C3', C5'), , 107.9 (C3), 108.1 (C5), 111.5 (C1'), 119.5 (C1), 129.0 (C4'), 131.7 (C4), 155.5 (C6), 157.8 (2C, C2', C6'), 157.9 (C2).

IR: (KBr): 2996 (w), 2941 (m), 2837 (m), 2183 (w), 1904 (w), 1578 (s), 1473 (s), 1434 (s), 1402 (s), 1280 (m), 1251 (s), 1219 (s), 1175 (m), 1110 (s), 1087 (s), 1033 (m), 1007 (m), 915 (w), 802 (m), 781 (m), 732 (m), 678 (w), 656 (w), 627 (w), 587 (m), 550 (w).

HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₁₆H₁₇⁷⁹BrO₄Na [M + Na⁺]: 375.0205, found: 375.0202.
m/z calcd for C₁₆H₁₇⁸¹BrO₄Na [M + Na⁺]: 377.0182, found: 377.0186.

(2''*R*)-3-(Ethyl-2''-methylbutyrate)-(2,2',6,6'-tetramethoxy)-biphenyl (83)



ethyl ester 52	15.9 g	70.0 mmol	1.15 eq
zink dust	6.86 g	105 mmol	1.72 eq
iodine	0.90 g	3.50 mmol	0.06 eq
biphenyl 51	21.5 g	60.9 mmol	1.00 eq
Pd ₂ (dba) ₃	3.84 g	4.20 mmol	0.07 eq
(<i>o</i> -Tol) ₃ P	2.77 g	9.10 mmol	0.15 eq

Iodine (0.90 g, 3.50 mmol) was dissolved in DMA (150 mL) and zinc dust (6.86 g, 105 mmol) was added. The suspension was stirred at r.t. until the red colour of iodine disappeared. Ethyl ester **52** (15.9 g, 70.0 mmol) was added and the mixture was stirred at 80 °C for 18 h. Biphenyl **51** (21.5 g, 60.9 mmol), Pd₂(dba)₃ (3.84 g, 4.20 mmol) and (*o*-Tol)₃P (2.77 g, 9.10 mmol) were added and the resulting mixture was stirred at r.t. for 18 h. The reaction mixture was poured into aq. HCl (1 M, 150 mL) and the mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 100 mL). The combined organic layers were washed with brine (50 mL), dried over Na₂SO₄ and the solvent was concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/ethyl acetate, 99:1 - 98:2). Biphenyl ester **83** (18.9 g, 46.9 mmol, 77% or 81% on the basis of 1.06 g recovered starting material **51**) was obtained as a pale yellow oil.

TLC: $R_f = 0.26$ (*n*-hexane/ethyl acetate, 4:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.20 (d, 3H, *J* = 7.2 Hz, 2''-CH₃), 1.26 (t, 3H, *J* = 7.2 Hz, OCH₂CH₃), 1.78-1.66 (m, 1H, 3''-H_A), 2.02-1.94 (m, 1H, 3''-H_B), 2.54-2.47 (m, 1H, 2''-H), 2.54 (t, 2H, *J* = 7.1 Hz, 4''-H), 3.28 (s, 3H, OCH₃), 3.59 (s, 3H, OCH₃), 3.63 (2s, 6H, 2 x OCH₃), 4.05 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 6.58 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, 3'-H), 6.64 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, 5-H), 7.07 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz, 4-H), 7.22 (t, 1H, *J* = 8.5 Hz, 4'-H).

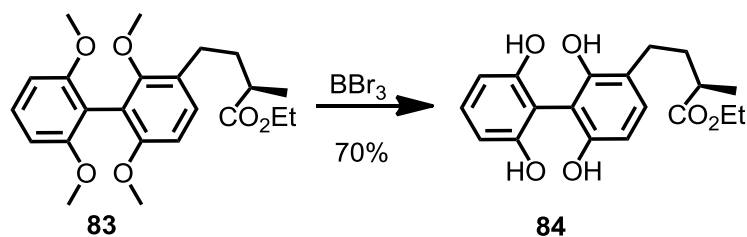
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.3 (OCH₂CH₃), 17.1 (2''-CH₃), 27.4 (C4''), 34.9 (C3''), 39.5 (C2''), 56.1 (OCH₃), 60.1 (OCH₃), 60.4 (OCH₂CH₃), 104.4 (C5), 104.5 (2C, C3'), 112.6 (C1'), 117.5 (C1), 126.8 (C3), 128.7 (C4), 129.2 (C4'), 156.9 (C6), 157.5 (C2), 158.4 (C2'), 158.5 (C6'), 176.8 (C(O)O).

IR: (film): 2937 (m), 2935 (w), 1730 (s), 1589 (s), 1498 (w), 1471 (s), 1433 (w), 1412 (w), 1377 (w), 1347 (s), 1302 (w), 1249 (s), 1197 (m), 1164 (m), 1112 (s), 1095 (m), 1069 (w), 1025 (w), 925 (w), 859 (w), 801 (w), 781 (w), 754 (w), 727 (w), 554 (w).

OR: (c 1.03, CHCl₃, 23 °C) [α]_D = -8.6, [α]₅₇₈ = -9.1, [α]₅₄₆ = -10.3, [α]₄₃₆ = -18.4, [α]₃₆₅ = -19.2.

HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₂₃H₃₀O₆Na [M + Na⁺]: 425.1934, found: 425.1935.

(2''*R*)-3-(Ethyl-2''-methylbutyrate)-(2,2',6,6'-tetrahydroxy)-biphenyl (84)



biphenyl ester 83	3.65 g	9.00 mmol	1.00 eq
BBr ₃ (1 M in CH ₂ Cl ₂)	27.0 mL	27.0 mmol	3.00 eq

Experimenteller Teil

Biphenyl ester **83** (3.65 g, 9.00 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) was treated with a BBr_3 -solution (1 M in CH_2Cl_2 , 27.0 mL, 27.0 mmol) at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. The reaction mixture was warmed to r t and stirred for 12 h. The reaction mixture was quenched with methanol (25 mL). The solvent was concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ethyl acetate, 4:1) Biphenyl ester **84** (2.20 g, 6.35 mmol, 70%) was obtained as a colourless oil.

TLC: $R_f = 0.43$ (*n*-hexane/ethyl acetate, 1:1).

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 1.11$ (d, 3H, $J = 7.0$ Hz, $2''\text{-CH}_3$), 1.18 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz, OCH_2CH_3), 1.58 (ddd, 1H, $J = 17.3, 14.9, 7.9$ Hz, $3''\text{-H}$), 1.81 (ddd, 1H, $J = 17.1, 14.9, 7.4$ Hz, $3''\text{-H}$), 2.38-2.55 (m, 3H, $2''\text{-H}$, $4''\text{-H}$), 4.03 (q, 2H, $J = 7.2$ Hz, OCH_2CH_3), 6.28 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz, 5-H), 6.63 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz, $3'\text{-H}$, $5'\text{-H}$), 6.74 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz, 4-H), 6.90 (t, 1H, $J = 8.2$ Hz, $4'\text{-H}$), 8.41 (s, 1H, OH), 8.50 (s, 1H, OH), 8.76 (s, 1H, OH), 8.77 (s, 1H, OH).

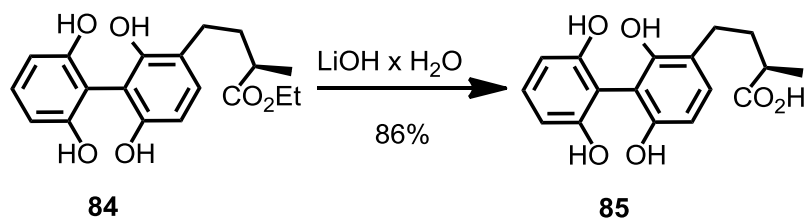
$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 14.0$ (OCH_2CH_3), 16.8 ($2''\text{-CH}_3$), 20.7 ($\text{C}4''$), 27.1 ($\text{C}3''$), 33.8 ($\text{C}2''$), 56.1 (OCH_2CH_3), 106.4 (2C , $\text{C}1'$, $\text{C}5$), 108.4 (2C , $\text{C}3'$, $\text{C}5'$), 110.1 ($\text{C}1$), 118.0 ($\text{C}3$), 127.7 ($\text{C}4$), 128.0 ($\text{C}4'$), 153.0 ($\text{C}2$), 154.3 ($\text{C}6$), 156.6 (2C , $\text{C}1'$, $\text{C}6'$), 176.3 ($\text{C}(\text{O})\text{O}$).

IR: (film): 3413 (s), 2978 (w), 2939 (w), 2876 (w), 1710 (s), 1612 (m), 1591 (m), 1464 (s), 1444 (m), 1376 (m), 1342 (m), 1263 (s), 1176 (s), 1098 (w), 1047 (m), 1016 (s), 944 (w), 848 (w), 791 (w), 757 (w), 731 (w), 666 (w), 609 (w), 547 (w).

OR: (c 1.02, CHCl_3 , $23\text{ }^\circ\text{C}$) $[\alpha]_{\text{D}} = -7.2$, $[\alpha]_{578} = -7.6$, $[\alpha]_{546} = -8.6$, $[\alpha]_{436} = -15.6$, $[\alpha]_{365} = -24.8$.

HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}^+]$: 369.1318, found: 369.1309.

(2''*R*)-2,2',6,6'-Tetrahydroxy-biphenyl-3-(2''-methylbutanic acid) (85)



biphenyl ester 84	6.67 g	19.3 mmol	1.00 eq
LiOH x H ₂ O	3.23 g	76.7 mmol	4.00 eq

Biphenyl ester **84** (6.67 g, 19.3 mmol) was dissolved in THF (40 mL) and LiOH x H₂O (3.23 g, 76.7 mmol) dissolved in water (16 mL) was added. The resulting mixture was stirred at r.t. for 18 h. The reaction mixture was acidified with aq. hydrochloric acid (1 M, 40 mL) and extracted with ethyl acetate (3 x 80 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL), dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: CH₂Cl₂/MeOH, 100:0 - 99:1). Biphenyl acid **85** (5.28 g, 16.6 mmol, 86%) was obtained as a colourless oil.

TLC: R_f = 0.42 (ethyl acetate).

¹H-NMR: (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 1.09 (d, 3H, J = 7.0 Hz, 2''-CH₃), 1.54 (ddd, 1H, J = 17.2, 13.8, 6.6 Hz, 3''-CH₂), 1.79 (ddd, 1H, J = 17.4, 13.8, 7.3 Hz, 3''-CH₂), 2.34 (dd, 3H, J = 13.7, 6.7 Hz, 2''-H_A, 4''-H_A), 2.40-2.59 (m, 3H, 2''-H_B, 4''-H_B), 6.28 (d, 1H, J = 8.1 Hz, 5-*H*), 6.33 (d, 2H, J = 8.1 Hz, 3'-*H*, 5'-*H*), 6.75 (d, 1H, J = 8.2 Hz, 4-*H*_B), 6.88 (s, 1H, OH), 6.89 (t, 1H, J = 8.2 Hz, 4'-*H*), 8.41 (s, 1H, OH), 8.77 (s, 2H, OH), 12.06 (s, 1H, C(O)OH).

¹³C-NMR: (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 14.1 (2''-CH₃), 20.7 (C4''), 27.1 (C3''), 33.8 (C2''), 106.3 (C5), 106.4 (2C, C3', C5'), 108.5 (C1'), 110.0 (C1), 118.2 (C3), 127.7 (C4), 128.0 (C4'), 153.0 (C2), 154.2 (C6), 156.6 (2C, C2', C6'), 177.6 (C(O)OH).

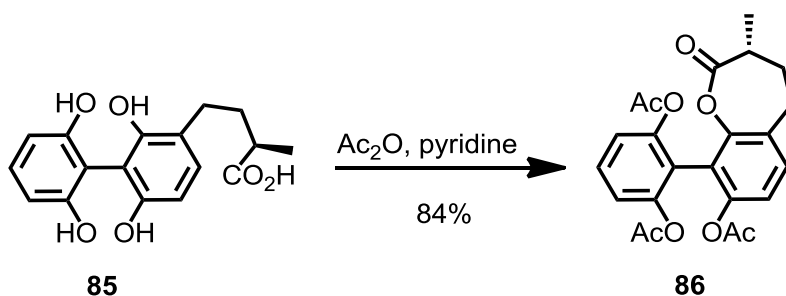
Experimenteller Teil

IR: (film): 3411 (br, s), 2973 (w), 2936 (w), 1702 (s), 1613 (m), 1590 (m), 1463 (s), 1340 (w), 1279 (w), 1176 (s), 1106 (w), 1064 (w), 1003 (s), 909 (w), 873 (w), 789 (m), 729 (m), 621 (w), 546 (w), 526 (w), 430 (w), 421 (w), 412 (w).

OR: (c 0.83, MeOH, 23 °C) $[\alpha]_D = -6.9$, $[\alpha]_{578} = -7.0$, $[\alpha]_{546} = -8.1$, $[\alpha]_{436} = -14.0$, $[\alpha]_{365} = -22.6$.

HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{17}H_{18}O_6Na$ $[M + Na^+]$: 341.1003, found: 341.0996.

(3*R*)-2-(8-Acetoxy-3-methyl)-9-(2',6'-diacetoxy phenyl)-4,5-dihydro-3*H*-benzo[*b*]-oxepine-2-one (**86**)



biphenyl acid 85	1.00 g	3.14 mmol	1.00 eq
Ac ₂ O	8.00 mL	78.5 mmol	25.0 eq
pyridine	2.50 mL	31.4 mmol	10.0 eq

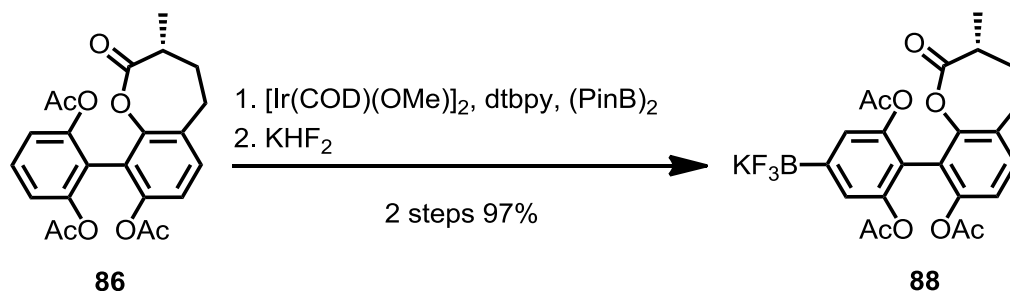
Biphenyl acid **85** (1.00 g, 3.14 mmol) was dissolved in Ac₂O (8.0 mL, 78.5 mmol) at 0 °C and was stirred at r.t. for 12 h. Pyridine (2.50 mL, 31.4 mmol) was added at 0 °C and resulting solution was stirred at r.t. for additional 3 h. All volatiles were removed under reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/ethyl acetate, 5:1 - 3:1). Phenyl oxepinone **86** (1.00 g, 2.42 mmol, 84%) was obtained as a white solid.

TLC: $R_f = 0.48$ (*n*-hexane/ ethyl acetate, 2:1).

Experimenteller Teil

mp.:	112 - 113 °C (ethyl acetate).
¹H-NMR:	(300 MHz, CDCl ₃) δ = 1.10 (d, 3H, J = 7.2 Hz, 3-CH ₃), 1.68-1.92 (m, 1H, 4-H _A), 1.88 (s, 3H, COOCH ₃), 1.92 (s, 3H, COOCH ₃), 1.93 (s, 3H, COOCH ₃), 2.10 (ddd, 1H, J = 17.3, 13.2, 7.3 Hz, 4-H _B), 2.60 (ddd, 1H, J = 17.8, 13.9, 6.8 Hz, 3-H, 5-H _A), 2.94 (dt, 1H, J = 13.2, 6.8 Hz, 5-H _B), 6.94 (d, 1H, J = 8.2 Hz, 7-H), 6.97 (dd, 2H, J = 8.1, 1.1 Hz, 3'-H), 7.08 (dd, 1H, J = 8.1, 1.1 Hz, 5'-H), 7.18 (d, 1H, J = 8.2 Hz, 6-H), 7.36 (t, 1H, J = 8.2 Hz, 4'-H).
¹³C-NMR:	(75 MHz, CDCl ₃): δ = 15.9 (3-CH ₃), 20.5 (COOCH ₃), 20.6 (COOCH ₃), 20.7 (COOCH ₃), 28.1 (C5), 35.1 (C3), 35.9 (C4), 117.4 (C7), 118.9 (C3'), 119.6 (C5'), 119.7 (C1'), 120.5 (C9), 128.2 (C6), 129.2 (C4'), 129.4 (C5a), 149.1 (C8), 149.3 (2C, C2', C6'), 149.7 (C9a), 168.2 (COOCH ₃), 168.5 (COOCH ₃), 169.0 (COOCH ₃), 173.1 (C2).
IR:	(KBr): 3022 (w), 2978 (w), 2937 (w), 2865 (w), 1769 (s), 1594 (w), 1458 (m), 1422 (m), 1369 (m), 1191 (s), 1138 (m), 1099 (w), 1073 (m), 1029 (m), 873 (w), 833 (w), 755 (m), 707 (w), 667 (w), 593 (w), 565 (w), 537 (w), 522 (w), 497 (w).
OR:	(c 1.01, CHCl ₃ , 23 °C) $[\alpha]_D$ = 53.5, $[\alpha]_{578}$ = 56.3, $[\alpha]_{546}$ = 66.5, $[\alpha]_{436}$ = 141.3, $[\alpha]_{365}$ = 283.0.
HRMS (ESI):	m/z calcd for C ₂₃ H ₂₂ O ₈ Na [M + Na ⁺]: 449.1215, found: 449.1207.

(3*R*)-Potassium-(8-Acetoxy-3-methyl)-9-(2',6'-diacetoxy-phenyl)-4,5-dihydro-3*H*-benzo[*b*]oxepin-2-one-4'-trifluoroborate (88**)**



phenyl oxepinone 86	1.20 g	2.81 mmol	1.00 eq
$(\text{PinB})_2$	0.71 g	2.81 mmol	1.00 eq
$[\text{Ir}(\text{COD})(\text{OMe})_2]_2$	0.09 g	0.14 mmol	0.05 eq
4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-dipyridine	0.08 g	0.28 mmol	0.10 eq
potassium hydrogen difluoride	1.10 g	14.1 mmol	5.00 eq

$[\text{Ir}(\text{COD})(\text{OMe})_2]$ (0.09 g, 0.14 mmol), $(\text{PinB})_2$ (0.71 g, 2.81 mmol) and 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridine (dtbpy; 0.075 g, 0.28 mmol) were dissolved in THF (8.0 mL) and cyclohexane (16.0 mL) and the solution was stirred at r.t. for 15 min. Phenyl oxepinone **86** (1.20 g, 2.81 mmol) was added and the reaction mixture was heated at 85 °C for 2 d. The reaction mixture was cooled to r.t. and concentrated *in vacuo*. Crude boronic ester was obtained as a brown foam.

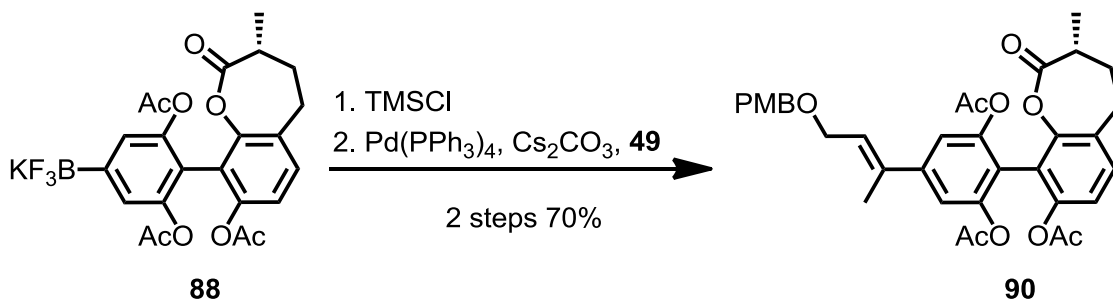
The crude boronic ester was dissolved in THF (12 mL) and water (12 mL). Potassium hydrogen difluoride (KHF_2 ; 1.10 g, 14.1 mmol) was added and the resulting mixture was stirred at r.t. for 7 h. The solvent mixture was removed under reduced pressure, and the resulting mixture was dissolved in acetone (40 mL) and filtered. The acetone solution was concentrated *in vacuo* to yield a mixture of potassium trifluoroborate **88** and pinacol. The crude product was heated at 60 °C under high vacuum to remove pinacol. The residue was dissolved in CHCl_3 (10 mL) and *n*-pentane (30 mL) was added. Removal of solvent by filtration afforded brown solid. Repeated crystallisation by using CHCl_3 and *n*-pentane gave pure potassium-trifluoroborate **88** (1.45 g, 2.73 mmol, 97% over two steps) as a light brown solid.

TLC: $R_f = 0.10$ (ethyl acetate).

Experimenteller Teil

mp.:	112 - 113 °C (CHCl ₃).
¹H-NMR:	(500 MHz, acetone-d ₆) δ = 1.08 (d, 3H, <i>J</i> = 6.6 Hz, 3-CH ₃), 1.76-1.84 (m, 1H, 4-H _A), 1.87 (2s, 6H, 2 x COOCH ₃), 1.93 (s, 3H, COOCH ₃), 2.18 (ddd, 1H, <i>J</i> = 18.1, 12.6, 5.2 Hz, 4-H _B), 2.64-2.73 (m, 2H, 3-H, 5-H _A), 2.82-2.89 (m, 2H, 5-H _B), 7.02 (d, <i>J</i> = 8.3 Hz, 1H, 7-H), 7.07 (s, 1H, 3'-H), 7.17 (s, 1H, 5'-H), 7.28 (d, 1H, <i>J</i> = 8.3 Hz, 6-H).
¹³C-NMR:	(125 MHz, acetone-d ₆): δ = 17.1 (3-CH ₃), 21.4 (COOCH ₃), 21.5 (COOCH ₃), 21.6 (COOCH ₃), 29.4 (C5), 36.5 (C3), 37.4 (C4), 117.0 (C4'), 120.1 (C1'), 121.3 (C7), 123.7 (C3'), 124.5 (C5'), 129.7 (C9), 130.1 (C6), 149.9 (C8), 150.0 (C2'), 151.7 (C9a), 169.7 (COOCH ₃), 170.0 (2C, COOCH ₃), 174.4 (C2).
¹¹B-NMR:	(128 MHz, acetone-d ₆) δ = -5.33.
¹⁹F-NMR:	(376 MHz, acetone-d ₆) δ = -142.15.
IR:	(KBr) : 3446 (s), 2921 (w), 2852 (w), 1765 (s), 1621 (w), 1470 (w), 1426 (w), 1370 (m), 1201 (s), 1147 (w), 1084 (w), 1026 (m), 921 (w), 896 (w), 835 (w), 809 (w), 745 (w), 687 (w), 622 (w), 594 (w), 563 (w), 539 (w), 502 (w), 471 (w), 412 (w).
OR:	(c 1.00, CHCl ₃ , 23 °C) [α] _D = 33.9, [α] ₅₇₈ = 35.4.
HRMS (ESI):	<i>m/z</i> calcd for C ₂₃ H ₂₂ B ₁ F ₃ O ₈ [M + H ⁺]: 493.1293, found: 493.1287.

(3*R*,2''*E*)-[(8-Acetoxy-3-methyl)-9-(2',6'-diacetoxy-{4'-(4''-*para*-methoxybenzyl-oxy)but-2''ene}-phenyl)]-4,5-dihydro-3*H*-benzo[*b*]oxepin-2-one (90)



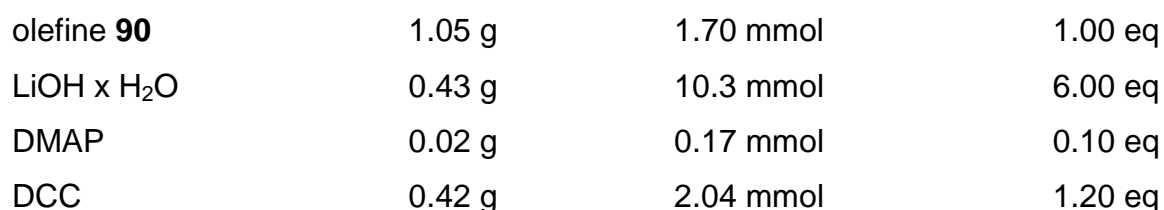
potassium-trifluoroborate 88	0.80 g	1.50 mmol	1.00 eq
TMSCl	0.57 mL	4.50 mmol	3.00 eq
PMB-ether 49	0.41 g	1.50 mmol	1.00 eq
Cs ₂ CO ₃	1.47 g	4.50 mmol	3.00 eq
Pd(PPh ₃) ₄	0.09 g	0.08 mmol	0.05 eq

Potassium-trifluoroborate **88** (0.80 g, 1.50 mmol) was dissolved in THF (20 mL) and water (2.5 mL) and TMSCl (0.57 mL, 4.50 mmol) were added. The resulting mixture was stirred at r.t. for 20 min. PMB-ether **49** (0.41 g, 1.50 mmol), Cs₂CO₃ (1.47 g, 4.51 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (0.09 g, 0.08 mmol) were added and the reaction mixture was heated at 70 °C for 4 h. The mixture was cooled to r.t., diluted with ethyl acetate (20 mL) and water (10 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 25 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ethyl acetate, 7:3). Olefine **90** (0.65 g, 1.05 mmol, 70%) was obtained as pale yellow oil.

TLC: $R_f = 0.52$ (*n*-hexane/ethyl acetate, 1:1).

Experimenteller Teil

- ¹H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.17 (d, J = 6.6 Hz, 3H, 3-CH₃), 1.76 (s, 3H, COOCH₃), 1.99 (s, 3H, COOCH₃), 2.02 (s, 3H, 1''-CH₃), 2.04 (s, 3H, COOCH₃), 1.85-2.05 (m, 1H, 4-H_A), 2.08-2.24 (m, 1H, 4-H_B), 2.66 (dt, 2H, J = 13.2, 7.2 Hz, 3-H, 5-H_A), 2.99 (dt, 1H, J = 13.2, 8.3 Hz, 5-H_B), 3.80 (s, 3H, PMB-OCH₃), 4.21 (d, 2H, J = 6.2 Hz, 4''-H), 4.50 (s, 2H, PMB-CH₂O), 6.07 (dt, 1H, J = 6.2, 1.1 Hz, 3''-H), 6.89 (d, 2H, J = 8.7 Hz, PMB-H_{meta}), 7.01 (d, 1H, J = 8.3 Hz, 7-H), 7.06 (d, 1H, J = 1.7 Hz, 5'-H), 7.17 (d, 1H, J = 1.7 Hz, 3'-H), 7.24 (d, 1H, J = 8.3 Hz, 7-H), 7.29 (d, 2H, J = 8.7 Hz, PMB-H_{ortho}).
- ¹³C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃): δ = 15.8 (C1''), 15.9 (3-CH₃), 20.4 (COOCH₃), 20.7 (2 x COOCH₃), 28.2 (C5), 35.1 (C3), 35.9 (C4), 55.3 (PMB-OCH₃), 66.7 (C4''), 72.0 (PMB-CH₂O), 113.8 (2C, PMB-C_{meta}), 117.0 (C3'), 117.3 (C1'), 117.5 (C9), 117.8 (C5'), 119.6 (C-7), 126.5 (2C, C3'', C6), 128.2 (C5a), 129.2 (PMB-C_{ipso}), 129.4 (2C, PMB-C_{ortho}), 130.4 (C4'), 135.9 (C2''), 144.4 (C8), 148.1 (C9a), 149.1 (C2'), 149.7 (C6'), 159.2 (PMB-C_{para}), 168.2 (COOCH₃), 168.5 (COOCH₃), 169.1 (COOCH₃), 173.2 (C2).
- IR:** (film): 3431 (s), 3021 (w), 2976 (w), 2937 (w), 2863 (w), 1769 (s), 1601 (m), 1513 (m), 1460 (m), 1425 (m), 1301 (w), 1246 (m), 1193 (s), 1138 (m), 1079 (s), 1028 (s), 894 (w), 833 (w), 756 (s), 708 (w), 667 (w), 593 (w), 539 (w), 522 (w).
- HRMS (ESI):** m/z calcd for C₃₅H₃₆O₁₀Na [M + Na⁺]; 639.2201, found: 639.2208.



TLC: $R_f = 0.37$ (ethyl acetate).

TLC: $R_f = 0.48$ (*n*-hexane/ethyl acetate, 1:1).

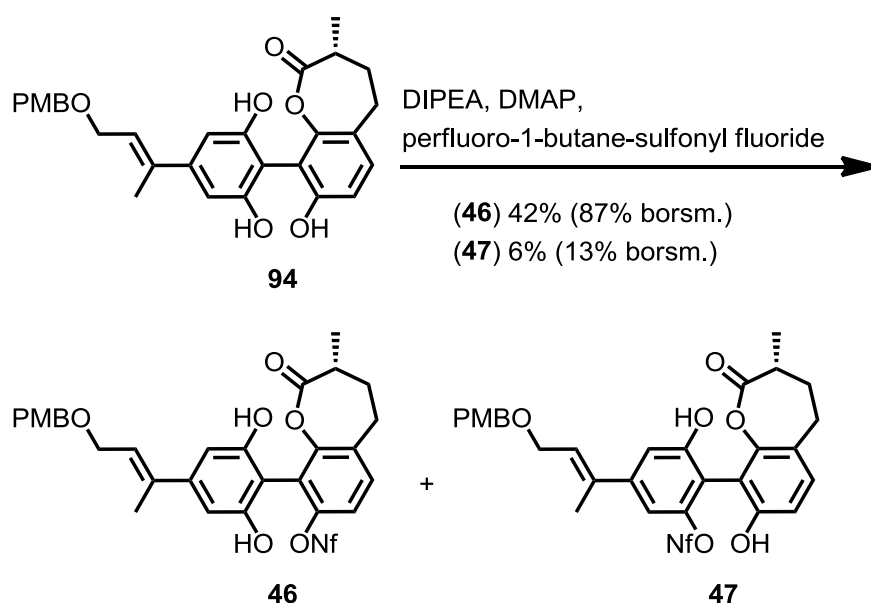
Experimenteller Teil

- ¹H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.21 (d, 3H, J = 6.6 Hz, 3-CH₃), 1.74 (s, 3H, 1''-H), 1.89 (dt, 1H, J = 12.6, 7.6 Hz, 4-H_A), 2.05–2.21 (m, 1H, 4-H_B), 2.63 (dd, 1H, J = 13.8, 6.8 Hz, 5-H_A), 2.91–3.08 (m, 2H, 3-H, 5-H_B), 3.81 (s, 3H, PMB-OCH₃), 3.95–4.13 (m, 2H, 4''-H), 4.44 (s, 2H, PMB-CH₂O), 5.94 (t, 1H, J = 7.0 Hz, 3''-H), 6.27 (s, 1H, OH), 6.41 (d, 1H, J = 1.5 Hz, 5'-H), 6.73 (d, 1H, J = 1.5 Hz, 3'-H), 6.83–6.94 (m, 3H, 7-H, PMB-H_{meta}), 7.10 (d, 1H, J = 8.7 Hz, 6-H), 7.20 (d, 2H, J = 8.7 Hz, PMB-H_{ortho}), 7.63 (s, 1H, OH), 7.80 (s, 1H, OH).
- ¹³C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.6 (C1''), 16.1 (3-CH₃), 27.8 (C4), 35.5 (C5), 36.1 (C3), 55.3 (PMB-OCH₃), 66.8 (C4''), 72.8 (PMB-CH₂O), 106.7 (C3') 106.9 (C5'), 113.9 (2C, PMB-C_{meta}), 114.6 (C1'), 114.9 (C7), 121.1 (C9), 123.6 (C5a), 128.3 (2C, C3'', C6), 128.9 (PMB-C_{ipso}), 129.9 (2C, PMB-C_{ortho}), 138.4 (C4'), 141.7 (C2''), 149.5 (C8), 152.5 (C9a), 154.2 (C2'), 155.1 (C6'), 159.6 (PMB-C_{para}), 173.2 (C2).
- IR:** (film): 3397 (br, m), 3009 (w), 2932 (s), 2937 (w), 2855 (m), 1735 (s), 1612 (s), 1566 (s), 1513 (s), 1448 (s), 1419 (s), 1376 (m), 1322 (w), 1302 (w), 1249 (s), 1175 (m), 1150 (s), 1088 (s), 1044 (s), 912 (w), 891 (w), 820 (m), 755 (s), 666 (w), 577 (w), 521 (w), 426 (w).
- HRMS (ESI):** m/z calcd for C₂₉H₃₀O₇Na [M + Na⁺]: 513.1884, found: 513.1900.

(3*R*,2''*E*)-[(3-Methyl)-9-(-2',6'-dihydroxy-{4'-(4''-*para*-methoxybenzyloxy)but-2''ene}-phenyl)]-4,5-dihydro-3*H*-benzo[*b*]oxepine-2-one-8-nonafluorobutyle sulfonate (46)

and

(3*R*,2''*E*)-[(6',8-Dihydroxy-3-methyl)-9-{4'-(4''-*para*-methoxybenzyl-oxy)but-2''ene}-phenyl]-4,5-dihydro-3*H*-benzo[*b*]oxepine-2-one-2'-nonafluorobutyle sulfonate (47)



phenyl oxepinone 94	300 mg	0.59 mmol	1.00 eq
perfluoro-1-butane-sulfonyl fluoride	0.10 mL	0.59 mmol	1.00 eq
<i>N,N</i> -diisopropylethylamine	120 mg	0.89 mmol	1.50 eq
DMAP	3 mg	0.03 mmol	0.05 eq

Phenyl oxepinone **94** (300 mg, 0.59 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (8.0 mL) and DMAP (3 mg, 0.03 mmol) and *N,N*-diisopropylethylamine (DIPEA; 120 mg, 0.89 mmol) were added and the solution was cooled to -78 °C. Perfluoro-1-butane-sulfonyl fluoride (0.10 mL, 0.59 mmol) was added dropwise and the resulting reaction mixture was allowed to warm to -20 °C and stirred for 18 h. The reaction mixture was poured into water (5 mL) and the layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 10 mL). The combined organic layers were washed with

brine (5 mL), dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ethyl acetate, 85:15). Nonaflate **46** (200 mg, 0.26 mmol, 42% or 87% on the basis of 140 mg recovered starting material **94**) was obtained as a colourless oil.

TLC: $R_f = 0.58$ (*n*-hexane/ethyl acetate, 3:2).

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 1.17$ (d, 3H, $J = 6.6$ Hz, 3- CH_3), 1.75 (s, 3H, 1''-H), 1.86-2.01 (m, 1H, 4- H_A), 2.12 (ps, 1H, $J = 6.3$ Hz, 4- H_B), 2.72 (dd, 1H, $J = 13.8, 6.6$ Hz, 5- H_A), 2.91 (ddd, 1H, $J = 18.4, 7.3, 1.9$ Hz, 3-H), 3.08 (ddd, 1H, $J = 13.4, 8.0$ Hz, 5- H_B), 3.80 (s, 3H, PMB- OCH_3), 4.01 (dd, 1H, $J = 10.6, 6.2$ Hz, 4''- H_A), 4.17 (dd, 1H, $J = 10.4, 8.9$ Hz, 4''- H_B), 4.50 (dd, 2H, $J = 14.1, 11.6$ Hz, PMB- CH_2O), 5.98 (pt, 1H, $J = 7.2$ Hz, 3''-H), 6.39 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, 3'-H), 6.57 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, 5'-H), 6.87 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz, PMB- H_{meta}), 7.10-7.12 (m, 2H, 7-H, 8-H), 7.13 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz, PMB- H_{ortho}), 7.63 (s, 1H, OH), 7.80 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.7$ ($\text{C}1''$), 16.0 (3- CH_3), 28.0 ($\text{C}4$), 35.1 ($\text{C}5$), 35.4 ($\text{C}3$), 55.2 (PMB- OCH_3), 66.9 ($\text{C}4''$), 72.8 (PMB- CH_2O), 104.3 (2C, CF_2), 105.4 ($\text{C}1'$), 106.0 (2C, $\text{C}3'$, $\text{C}5'$), 113.9 (3C, $\text{C}7$, PMB- C_{meta}), 118.5 (CF_3), 121.3 (2C, $\text{C}9$, CF_2), 127.8 (2C, $\text{C}3''$, $\text{C}6$), 129.4 ($\text{C}5a$), 129.8 (2C, PMB- C_{ortho}), 131.5 (PMB- C_{ipso}), 138.3 ($\text{C}4'$), 142.5 ($\text{C}2''$), 147.9 ($\text{C}8$), 150.1 ($\text{C}9a$), 153.7 ($\text{C}2'$), 154.7 ($\text{C}6'$), 159.5 (PMB- C_{para}), 176.5 ($\text{C}2$).

IR: (film): 3395 (br, m), 2933 (m), 2858 (w), 1741 (s), 1611 (m), 1585 (m), 1514 (w), 1421 (s), 1378 (w), 1353 (w), 1240 (s), 1207 (s), 1144 (s), 1083 (w), 1035 (w), 1009 (w), 986 (w), 920 (w), 822 (w), 737 (w), 697 (w), 651 (w), 586 (w), 532 (w), 507 (w).

HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{F}_9\text{O}_9\text{SNa}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$]: 795.1289, found: 795.1294.

Experimenteller Teil

Further elution with (*n*-pentane/ethyl acetate, 4:1) afforded nonaflate **47** (30 mg, 0.04 mmol, 6% or 13% on the basis of 140 g recovered starting material **94**) as a colourless oil.

TLC: R_f 0.50 (*n*-hexane/ethyl acetate, 3:2).

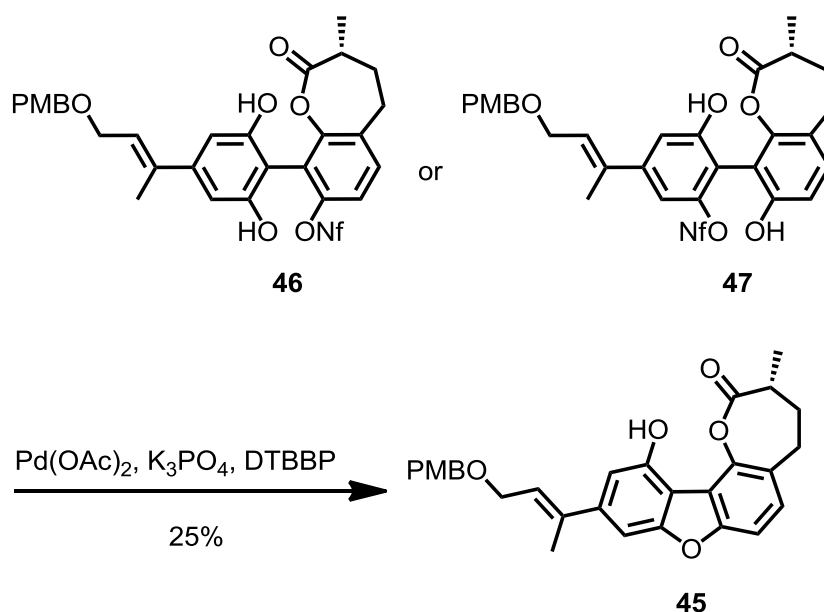
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) δ = 1.01 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 3- CH_3), 1.80-1.94 (m, 4H, 4- H_A , 1''- H), 2.08 (ps, 1H, J = 6.9 Hz, 4- H_B), 2.57 (dd, 1H, J = 14.1, 6.7 Hz, 3- H), 2.76 (ddd, 1H, J = 18.3, 14.1, 2.5 Hz, 5- H_A), 2.92 (dd, 1H, J = 13.7, 7.5 Hz, 5- H_B), 3.79 (s, 3H, PMB- OCH_3), 4.17 (d, 2H, J = 6.4 Hz, 4''- H), 4.52 (s, 2H, PMB- CH_2O), 4.86 (pt, 1H, J = 6.4 Hz, 3''- H), 5.91 (s, 1H, OH), 6.69 (s, 1H, 5'- H), 6.73 (d, 1H, J = 8.2 Hz, 7- H), 6.80 (d, 3H, J = 8.5 Hz, PMB- H_{meta} , OH), 7.06 (s, 1H, 3'- H), 7.08 (d, 1H, J = 8.1 Hz, 6- H), 7.27 (d, 2H, J = 8.9 Hz, PMB- H_{ortho}).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): δ = 15.8 (C1''), 15.9 (3- CH_3), 27.5 (C4), 35.2 (C3), 36.2 (C5), 55.2.3 (PMB- OCH_3), 66.6 (C4''), 72.5 (PMB- CH_2O), 110.3 (2C, CF_2), 110.9 (C5'), 112.2 (C1'), 112.8 (C3'), 113.0 (C7), 113.9 (2C, PMB- C_{meta}), 123.2 (2C, C9 , CF_3), 125.6 (2C, C3'' , C6), 129.5 (2C, CF_2 , PMB- C_{ipso}), 129.6 (2C, PMB- C_{ortho}), 130.1 (C5a), 136.8 (C4'), 145.3 (C2''), 148.6 (C8), 149.9 (C9a), 153.4 (C6'), 155.2 (C2'), 159.5 (2C, PMB- C_{para}), 175.4 (C2).

IR: (film): 3399 (br, m), 2935 (m), 2859 (w), 1709 (s), 1612 (m), 1514 (m), 1421 (s), 1382 (w), 1352 (w), 1293 (w), 1240 (s), 1204 (s), 1144 (s), 1084 (w), 1034 (w), 1011 (w), 818 (w), 797 (w), 749 (w), 735 (w), 698 (w), 652 (w), 616 (w), 585 (w), 530 (w), 428 (w).

HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{F}_9\text{O}_9\text{SNa}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$]: 795.1289, found: 795.1281.

(12*R*)-[9-Hydroxy-7-(but-2'-ene-4'-(*para*-methoxybenzyloxy))-dibenzofuranyl-2-]-12-methyl- ϵ -lactone (45)



nonaflate 46 or 47	45 mg	58 μmol	1.00 eq
K_3PO_4	25 mg	116 μmol	2.00 eq
2-(di- <i>tert</i> -butyl)-biphenylphosphine	7 mg	23 μmol	0.20 eq
Pd(OAc)_2	1 mg	6 μmol	0.10 eq

An oven dried two neck round bottom flask was charged with nonaflate **46** or **47** (45 mg, 58 μmol), K_3PO_4 (25 mg, 116 μmol), 2-(di-*tert*-butyl)-biphenylphosphine (DTBBP; 7 mg, 23 μmol) and Pd(OAc)_2 (1 mg, 6 μmol) were added and the flask was evacuated and backfilled with argon. This sequence was repeated two additional times. Toluene (2.0 mL) was added and the reaction mixture was heated at 100 °C for 24 h. The reaction mixture was cooled to r.t., diluted with ethyl acetate (5.0 mL) filtered and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ Et_2O , 9:1). Dibenzofuran **45** (7 mg, 21 μmol , 25%) was obtained as a colourless oil.

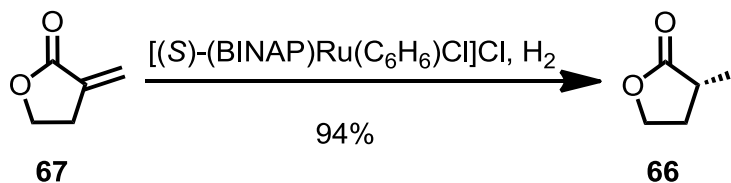
TLC: R_f = 0.63 (*n*-hexane/ethyl acetate, 3:1).

Experimenteller Teil

- ¹H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.14 (d, 3H, J = 6.6 Hz, 14-*H*), 1.90-2.11 (m, 1H, 11-*H_A*), 2.18 (s, 3H, 1'-*H*), 2.19 (ddd, 1H, J = 20.4, 13.2, 7.2 Hz, 11-*H_B*), 2.64-2.82 (m, 2H, 10-*H_A*, 12-*H*), 3.08 (dt, 1H, J = 13.8, 7.6 Hz, 10-*H_B*), 3.74 (s, 3H, PMB-OCH₃), 4.16 (d, 2H, J = 6.4 Hz, 4'-*H*), 4.45 (s, 2H, PMB-CH₂O), 6.02 (dt, 1H, J = 6.4, 1.3 Hz, 3'-*H*), 6.83 (d, 2H, J = 8.7 Hz, PMB-*H_{ortho}*), 6.89 (d, 1H, J = 1.3 Hz, 8-*H*), 7.08 (d, 1H, J = 1.3 Hz, 6-*H*), 7.15 (d, 1H, J = 8.2 Hz, 3-*H*), 7.24 (d, 2H, J = 8.7 Hz, PMB-*H_{meta}*), 7.26 (d, 1H, J = 8.2 Hz, 4-*H*), 7.64 (s, 1H, OH),
- ¹³C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃): δ = 15.1 (C1'), 15.4 (C14), 27.0 (C10), 34.7 (C11), 35.5 (C12), 54.3 (PMB-OCH₃), 65.8 (C4'), 71.1 (PMB-CH₂O), 99.8 (C6), 106.8 (C4), 107.8 (C8), 112.8 (2C, PMB-*C_{meta}*), 112.9 (C9a), 113.9 (C9b), 123.1 (C2), 124.7 (C3'), 127.6 (C3), 128.5 (2C, PMB-*C_{ortho}*), 129.4 (PMB-*C_{ipso}*), 136.8 (C7), 142.2 (C2'), 144.4 (C1), 149.7 (C9), 154.9 (C4a), 156.7 (C5a), 158.3 (PMB-*C_{para}*), 171.5 (C13).
- IR:** (film): 3473 (br, m), 2974 (m), 2936 (m), 1770 (s), 1595 (w), 1479 (s), 1457 (m), 1382 (m), 1326 (w), 1266 (w), 1180 (s), 1136 (w), 1119 (w), 1089 (w), 1023 (s), 973 (w), 913 (m), 829 (w), 766 (m), 733 (w), 710 (w), 668 (w), 572 (w), 504 (w).
- HRMS (ESI):** m/z calcd for C₂₉H₂₈O₆Na [M + Na⁺]: 495.1786, found: 495.1783.

5.1.2 Synthese des Ethylesters 52 der C2-Seitenkette

(2*R*)- α -Methyl- γ -butyrolactone (**66**)^[71,72]



α -Methylene- γ -butyrolactone (67)	5.00 g	50.9 mmol	1.00 eq
[RuCl ₂ (C ₆ H ₆)] ₂	0.23 g	0.46 mmol	0.009 eq
(S)-BINAP	0.32 g	0.51 mmol	0.01 eq

[RuCl₂(C₆H₆)]₂ (0.23 g, 0.46 mmol) and (S)-BINAP (0.32 g, 0.51 mmol) were dissolved in a mixture of benzene/EtOH, 8:1 (48 mL) and the solution was heated to 50 - 55 °C for 40 min to afford ruthenium-complex [(S)-(BINAP)Ru(C₆H₆)Cl]Cl as a clear orange coloured solution. α -Methylene- γ -butyrolactone (**67**) (5.00 g, 50.9 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL) and the solution was degassed with argon for 15 min. The Ruthenium-complex solution [(S)-(BINAP)Ru(C₆H₆)Cl]Cl was added and the resulting mixture was stirred in an autoclave at 50 °C under hydrogen atmosphere (100 bar) for 45 h. The solvent was evaporated and the crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 2:1). (2*R*) 2-Methyl- γ -butyrolactone (**66**) (4.79 g, 48.0 mmol, 94%) was obtained as a colourless oil. Enantiomeric excess (86% *ee*) of (**66**).

The analytical data matched the literature known values.^[71,72]

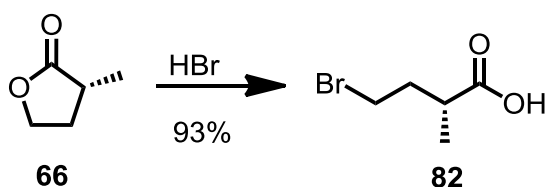
TLC: R_f = 0.49 (*n*-hexane/MTBE, 1:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.28 (d, 3H, *J* = 7.0 Hz, 2-CH₃), 1.85-1.98 (m, 1H, 3-*H_A*), 2.38-2.48 (m, 1H, 2-*H*), 2.53-2.67 (m, 1H, 3-*H_B*), 4.18 (dd, 1H, *J* = 9.4, 6.4 Hz, 4-*H_A*), 4.33 (dd, 1H, *J* = 8.7, 2.7 Hz, 4-*H_B*).

Experimenteller Teil

- ^{13}C -NMR:** (75 MHz, CDCl_3): δ = 15.3 (2- CH_3), 30.8 (C3), 34.2 (C2), 66.3 (C4), 180.2 (C1).
- IR:** (film): 3519 (w), 2977 (m), 2937 (w), 2881 (w), 1769 (s), 1457 (m), 1382 (m), 1295 (w), 1222 (w), 1176 (s), 1136 (m), 1120 (w), 1047 (w), 1023 (s), 973 (w), 958 (w), 915 (m), 778 (w).
- OR:** (c 1.95, EtOH, 23 °C) $[\alpha]_{\text{D}} = 16.7$, $[\alpha]_{578} = 17.4$, $[\alpha]_{546} = 19.8$, $[\alpha]_{436} = 32.3$, $[\alpha]_{365} = 52.7$.
- OR (Lit.):** (c 1.90, EtOH, 18 °C) $[\alpha]_{\text{D}} = 21.1$.
- HPLC-MS:** $t_{\text{R}} = 26.7$ min (*R*-enantiomer), 27.5 min (*S*-enantiomer)
[Chiralpak IB: *n*-hexane/*i*PrOH, 97.5:2.5, 0.5 mL/min.

(2*R*)-4-Bromo-2-methylbutanoic acid (**82**)^[69]



(2 <i>R</i>)- α -Methyl- γ -butyrolactone (66)	7.33 g	73.3 mmol	1.00 eq
HBr (33 wt. % in AcOH)	51.3 mL	147 mmol	2.01 eq

(2*R*)- α -Methyl- γ -butyrolactone (**66**) (7.33 g, 73.3 mmol) was treated with HBr (33 wt. % in AcOH, 51.3 mL, 147 mmol) at r.t. for 18 h. The solution was poured into CH_2Cl_2 (220 mL) and the resulting solution was washed with water (2 x 50 mL), sat. aq. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2 x 70 mL) and brine (30 mL) subsequently. The organic layer was separated, dried over Na_2SO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude acid **82** (12.4 g, 68.7 mmol, 93%) was obtained as a pale brown oil that was used directly without further purification for the next reaction.

Experimenteller Teil

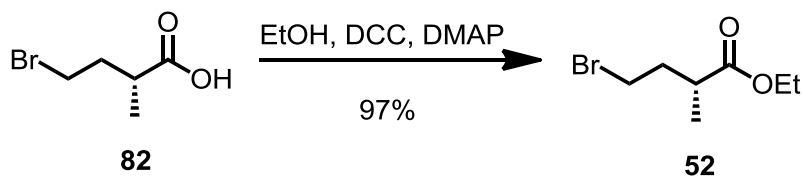
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) δ = 1.23 (d, 3H, J = 7.2 Hz, 2- CH_3), 1.90-1.99 (m, 1H, 3- H_A), 2.22-2.34 (m, 1H, 3- H_B), 2.69-2.78 (m, 1H, 2- H), 3.46 (t, 2H, J = 6.9 Hz, 4- H), 11.88 (s, 1H, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): δ = 16.6 (2- CH_3), 30.8 (C4), 36.0 (C3), 38.0 (C2), 182.5 (C1).

IR: (film): 2977 (s), 2939 (s), 2648 (w), 1707 (s), 1466 (m), 1419 (m), 1382 (w), 1334 (w), 1286 (m), 1268 (w), 1240 (w), 1174 (w), 1151 (w), 1121 (w), 1071 (w), 1047 (w), 997 (w), 936 (m), 890 (w), 773 (w), 654 (w), 624 (w), 563 (w), 546 (w), 531 (w), 460 (w).

OR: (c 1.35, CHCl_3 , 19 °C) $[\alpha]_{\text{D}} = 22.7$, $[\alpha]_{578} = 23.6$, $[\alpha]_{546} = 26.6$, $[\alpha]_{436} = 44.3$, $[\alpha]_{365} = 65.5$.

(2*R*)-4-Bromo-ethyl-2-methylbutyrate (**52**)^[70]



acid 82	13.3 g	68.7 mmol	1.00 eq
EtOH	8.00 mL	137 mmol	2.00 eq
DCC	17.0 g	82.4 mmol	1.20 eq
DMAP	0.84 g	96.9 mmol	0.10 eq

Acid **82** (13.3 g, 68.7 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (150 mL). EtOH (8.00 mL, 137 mmol), DMAP (0.84 g, 6.87 mmol) and DCC (17.0 g, 82.4 mmol) were added at 0 °C. The resulting mixture was stirred at r.t. for 12 h. Precipitated urea was filtered off and the residue was washed with CH_2Cl_2 (50 mL). The combined organic layers were concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column

Experimenteller Teil

chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 10:1). Ethyl ester **52** (13.9 g, 66.6 nmmol, 97%) was obtained as a colourless oil.

TLC: $R_f = 0.68$ (*n*-hexane/MTBE, 3:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 1.20$ (d, 3H, $J = 7.2$ Hz, 2-CH₃), 1.28 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz, OCH₂CH₃), 1.92 (ps, 1H, $J = 6.8$ Hz, 3-*H_A*), 2.26 (ps, 1H, $J = 7.2$ Hz, 3-*H_B*), 2.70 (ps, 1H, $J = 7.0$ Hz, 2-*H*), 3.44 (t, 2H, $J = 6.9$ Hz, 4-*H*), 4.16 (q, 2H, $J = 7.2$ Hz, OCH₂CH₃).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.4$ (OCH₂CH₃), 16.9 (2-CH₃), 31.1 (C4), 36.4 (C3), 38.2 (C2), 60.7 (OCH₂CH₃), 175.7 (C1).

IR: (film): 2978 (m), 2935 (m), 2856 (w), 2119 (s), 1733 (s), 1464 (m), 1379 (m), 1348 (m), 1302 (w), 1263 (m), 1189 (s), 1163 (m), 1123 (w), 1096 (w), 1050 (w), 1025 (w), 953 (w), 891 (w), 858 (w), 752 (w), 650 (w), 563 (w), 529 (w), 428 (w).

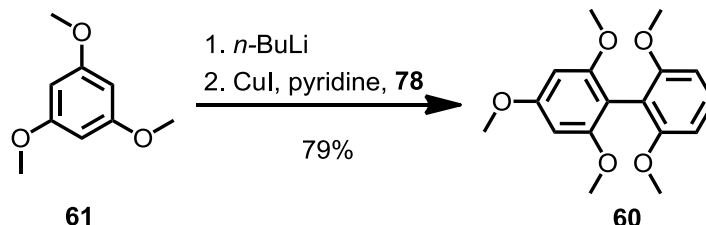
OR: (c 1.02, CHCl₃, 19 °C) $[\alpha]_D = 23.1$, $[\alpha]_{578} = 24.1$, $[\alpha]_{546} = 27.1$, $[\alpha]_{436} = 44.2$, $[\alpha]_{365} = 64.8$.

HRMS (ESI): m/z calcd for C₇H₁₃⁷⁹BrO₂Na [M + Na⁺]: 230.9991, found: 230.9987.

m/z calcd for C₇H₁₃⁸¹BrO₂Na [M + Na⁺]: 232.9971, found: 232.9991.

5.1.3 Synthesen der Bromierungsroute

2,2',4,6,6'-Pentamethoxybiphenyl (**60**)



1,3,5-Trimethoxybenzene (61)	10.0 g	59.5 mmol	1.00 eq
2-Iodo-1,3-dimethoxybenzene (78)	12.3 g	46.4 mmol	0.78 eq
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in <i>n</i> -hexane)	26.2 mL	65.5 mmol	1.10 eq
CuI	11.3 g	59.5 mmol	1.20 eq

1,3,5-Trimethoxybenzene (**61**) (10.0 g, 59.5 mmol) was dissolved in Et₂O (75 mL) and *n*-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 26.2 mL, 65.5 mmol) was added. The resulting mixture was stirred at 0 °C for 18 h. CuI (11.3 g, 59.5 mmol), dried overnight in an oven at 110 °C, was added in portions, and the mixture was stirred at r.t. for 2 h. 2-Iodo-1,3-dimethoxybenzene (**78**) (12.3 g, 46.4 mmol) was added dissolved in pyridine (90 mL). The reaction mixture was heated to 75 °C and most of the Et₂O was distilled off. The solution was stirred at 75 °C for 3 d. The mixture was poured onto ice and acidified with aq. hydrochloric acid (4 M, 100 mL). The solid residue was collected by filtration and was washed with CHCl₃ (5 x 100 mL). The layers were separated and the organic layer was washed with conc. aq. NH₄OH-solution until no blue colour of the aqueous layer was observed. The layers were separated and the combined organic layers were washed with brine (50 mL) dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was recrystallized from EtOH. 2,2',4,6,6'-Pentamethoxybiphenyl (**60**) (11.1 g, 36.5 mmol, 79%) was obtained as a white solid.

TLC: R_f = 0.27 (*n*-hexane/ethyl acetate, 3:1).

mp.: 129 °C (EtOH)

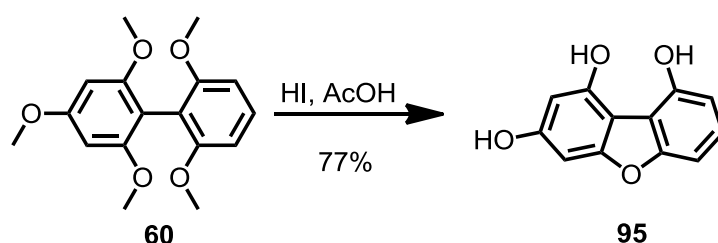
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): δ = 3.72(s, 6H, 2xOCH₃), 3.74 (s, 6H, 2 x OCH₃), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 6.25 (s, 2H, 2 x 3-*H*), 6.66 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, 3'-*H*, 5'-*H*), 7.29 (t, 1H, *J* = 8.2 Hz, 4'-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): δ = 55.3 (OCH₃), 56.2 (2 x OCH₃), 56.3 (2 x OCH₃), 91.5 (2C, C3, C5), 102.2 (C1), 104.6 (2C, C3', C5'), 112.6 (C1'), 128.6 (C4'), 158.8 (2C, C2', C6'), 159.0 (2C, C2, C6), 160.8 (C4).

IR: (KBr): 3004 (w), 2954 (m), 2836 (w), 1610 (m), 1589 (s), 1513 (w), 1472 (s), 1435 (m), 1412 (w), 1337 (w), 1250 (m), 1228 (m), 1206 (m), 1186 (w), 1156 (s), 1127 (s), 1108 (s), 1062 (w), 1034 (w), 1000 (w), 949 (w), 807 (w), 786 (w), 734 (w), 563 (w).

HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₁₇H₂₀O₅Na [M + Na⁺]: 327.1203, found: 327.1202.

Dibenzofuran-1,3,9-triol (**95**)



2,2',4,6,6'-Pentamethoxybiphenyl (60)	2.00 g	6.57 mmol	1.00 eq
hydrogen iodide (57 wt. % in water)	19.0 mL	84.7 mmol	12.9 eq

To 2,2',4,6,6'-pentamethoxybiphenyl (**60**) (2.00 g, 6.57 mmol) in acetic acid (22 mL, 96 wt. %) was added hydrogen iodide (HI, 57 wt. % in water, 19.0 mL, 84.7 mmol) and the solution was heated at 85 °C for 18 h. After cooling to r.t., the mixture was poured into sat. aq. NaHSO₃ (20 mL) and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (5 x 20 mL). The organic layer was washed with water (2 x 20 mL) and brine (10 mL) subsequently and dried over MgSO₄. The solvent was removed *in vacuo* and

Experimenteller Teil

the crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ethyl acetate, 5:1). Dibenzofuran **95** (1.09 g, 5.04 mmol, 77%) was obtained as a white solid.

TLC: $R_f = 0.37$ (*n*-hexane/ethyl acetate, 1:1).

diss.: 125 °C (CHCl_3).

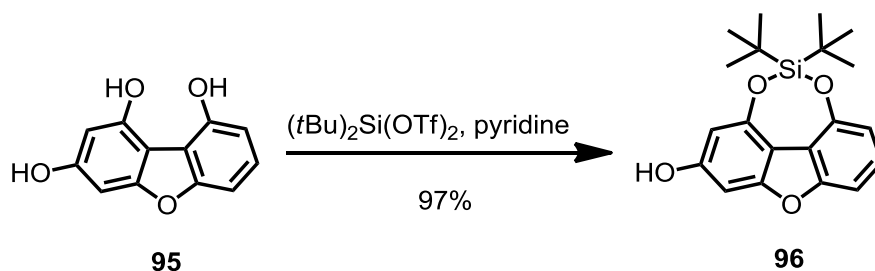
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO-d_6) $\delta = 6.28$ (s, 1H, 2-*H*), 6.51 (s, 1H, 4-*H*), 6.73 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz, 8-*H*), 7.04 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz, 6-*H*), 7.17 (t, 1H, $J = 7.7$ Hz, 7-*H*), 9.81 (s, 1H, OH), 10.51 (s, 2H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 91.3$ (C4), 98.4 (C2), 103.8 (C8), 104.3 (C9b), 109.5 (C6), 112.6 (C9a), 127.1 (C7), 150.1 (C9), 151.3, (C1), 156.7 (C5a), 157.9 (C4a), 159.8 (C3).

IR: (KBr): 3326 (br, s), 1659 (w), 1618 (s), 1533 (w), 1492 (m), 1448 (s), 1425 (w), 1372 (w), 1351 (w), 1304 (w), 1264 (w), 1230 (m), 1125 (s), 1064 (m), 1026 (s), 1007 (w), 980 (w), 812 (m), 773 (m), 745 (m), 706 (m), 619 (m), 544 (w), 528 (w), 421 (w).

HRMS (EI): m/z calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$ (M^+): 216.0423, found: 216.0416.

1,9-Bis(*tert*-butylsiloxy)-dibenzofuran-3-ol (96**)**



dibenzofuran 95	1.53 g	7.08 mmol	1.00 eq
$(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OTf})_2$	2.40 mL	2.40 mmol	1.05 eq
pyridine	1.70 mL	21.2 mmol	3.00 eq

Dibenzofuran **95** (1.53 g, 7.08 mmol) and pyridine (1.70 mL, 21.2 mmol) were dissolved in DMF (42 mL) and $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (2.40 mL, 2.40 mmol) was added at 0 °C. After stirring at 0 °C for 30 min, the reaction mixture was poured into water (150 mL) and the mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL). The combined organic layers were washed with water (3 x 20 mL) and brine (10 mL) and dried over MgSO_4 . The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/ethyl acetate, 29:1 - 19:1). Phenol **96** (2.44 g, 6.80 mmol, 97%) was obtained as a white solid.

TLC: $R_f = 0.18$ (*n*-hexane/MTBE, 9:1).

mp.: 79 °C (CHCl_3).

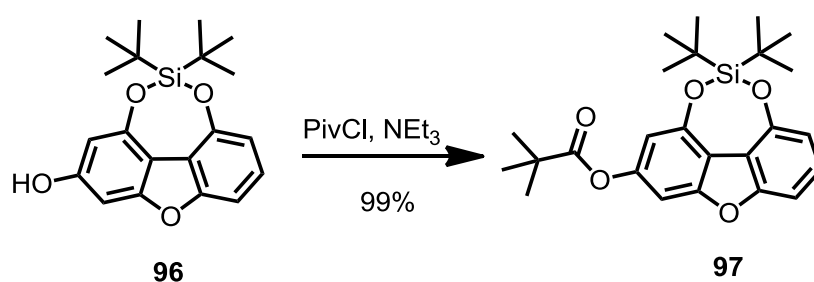
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.08$ (s, 18H, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 5.11 (s, 1H, OH), 6.43 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, 2-*H*), 6.66 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, 4-*H*), 6.85 (dd, 1H, $J = 7.9, 0.8$ Hz, 8-*H*), 7.09 (dd, 1H, $J = 8.2, 0.7$ Hz, 6-*H*), 7.23 (t, 1H, $J = 8.0$ Hz, 7-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.3$ ($\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 27.0 ($\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 92.2 (C4), 100.7 (C6), 104.1 (C2), 111.9 (C8), 114.5 (C9b), 120.5 (C9a), 126.5 (C7), 150.0 (C4a), 151.1, (C1), 156.4 (C9), 156.6 (C3), 157.0 (C5a).

IR: KBr; $\tilde{\nu}$ = 3395 (bs, m), 2935 (m), 1608 (s), 1510 (w), 1471 (w), 1430 (m), 1346 (w), 1280 (m), 1234 (m), 1133 (s), 1080 (m), 1042 (m), 985 (m), 866 (m), 828 (s), 780 (m), 714 (w), 661 (m), 621 (w), 583 (w), 544 (w), 525 (w), 504 (w), 484 (w), 428 (w).

HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{20}H_{26}O_4Si$ ($M + H^+$): 357.1517, found: 357.1512.

1,9-Bis(*tert*-butylsiloxy)-dibenzofuranyl-3-pivalate (97**)**



phenol 96	0.94 g	2.64 mmol	1.00 eq
pivaloyl chloride	0.49 mL	3.96 mmol	1.50 eq
NEt ₃	0.73 mL	5.28 mmol	2.00 eq

Phenol **96** (0.94 g, 2.64 mmol) and NEt₃ (0.73 mL, 5.28 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (25 mL) and pivaloyl chloride (PivCl, 0.49 mL, 3.96 mmol) was added at 0 °C and the resulting mixture was warmed to r.t. for 2 h. The reaction mixture was poured into sat. aq. NaHCO₃ (10 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 10 mL). The combined organic layers were washed with brine (10 mL) dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 89:1). Ester **97** (1.16 g, 2.61 mmol, 99%) was obtained as a white solid.

TLC: R_f = 0.71 (*n*-hexane/MTBE, 9:1).

mp.: 66 °C (CHCl₃).

Experimenteller Teil

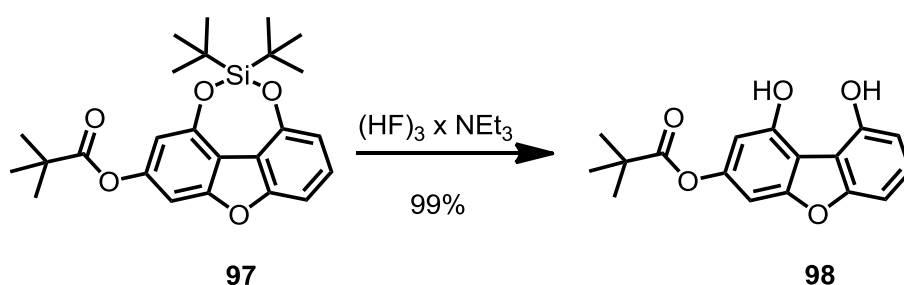
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.08 (s, 18H, Si(C(CH₃)₃)₂), 1.39 (s, 9H, C(O)C(CH₃)₃), 6.65 (d, 1H, *J* = 1.7 Hz, 2-*H*), 6.44 (d, 1H, *J* = 7.9 Hz, 8-*H*), 6.45 (d, 1H, *J* = 1.7 Hz, 4-*H*), 6.82 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz, 6-*H*), 7.12 (t, 1H, *J* = 8.1 Hz, 7-*H*), .

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 21.4 (Si(C(CH₃)₃)₂), 27.1 (Si(C(CH₃)₃)₂), 27.3 (C(O)C(CH₃)₃), 38.3 (C(O)C(CH₃)₃), 98.8 (C4), 104.4 (C6), 106.4 (C2), 112.1 (C8), 114.2 (C9b), 125.1 (C9a), 127.7 (C7), 150.6 (C4a), 150.7, (C9), 156.4 (C1), 156.6 (C3), 157.0 (C5a), 178.5 (C(O)O).

IR: (KBr): 2936 (m), 2861 (m), 1749 (s), 1609 (s), 1507 (m), 1474 (m), 1429 (s), 1366 (w), 1327 (m), 1276 (s), 1236 (w), 1189 (w), 1125 (s), 1076 (m), 1042 (m), 982 (m), 898 (w), 870 (m), 828 (s), 780 (m), 749 (w), 712 (w), 692 (w), 661 (s), 595 (w), 438 (w).

HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₂₅H₃₂O₅SiNa [M + Na⁺]: 463.1911, found: 463.1910.

1,9-Dihydroxydibenzofuranyl-3-pivalate (**98**)



ester 97	1.50 g	3.40 mmol	1.00 eq
(HF) ₃ x NEt ₃	3.30 mL	20.4 mmol	6.00 eq

Ester **97** (1.50 g, 3.40 mmol) was dissolved in THF (27 mL) and (HF)₃ x NEt₃ (3.30 mL, 20.4 mmol) was added. The resulting mixture was stirred at r.t. for 18 h.

Experimenteller Teil

The solution was cooled to 0 °C and sat. aq. NaHCO₃ (20 mL) was slowly added. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 10 mL). The combined organic layers were washed with brine (10 mL), dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 7:1 - 3:1). Ester **98** (1.02 g, 3.40 mmol, 99%) was obtained as a white solid.

TLC: R_f = 0.26 (*n*-hexane/MTBE, 2:1).

mp.: 88 - 93 °C (Et₂O).

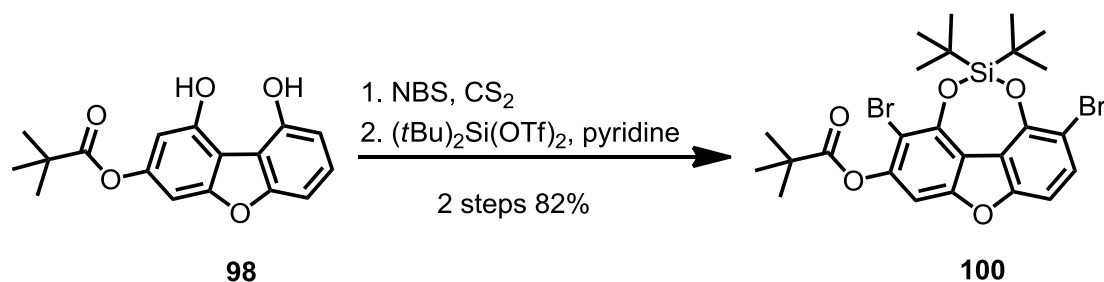
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.45 (s, 9H, C(O)C(CH₃)₃), 6.39 (d, 1H, J = 1.9 Hz, 2-*H*), 6.88 (d, 1H, J = 8.1 Hz, 8-*H*), 6.91 (d, 1H, J = 1.9 Hz, 4-*H*), 7.13 (d, 1H, J = 8.1 Hz, 6-*H*), 7.30 (t, 1H, J = 8.1 Hz, 7-*H*), 8.17 (s, 1H, OH), 8.52 (s, 2H, OH).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 27.3 (C(O)C(CH₃)₃), 39.6 (C(O)C(CH₃)₃), 97.4 (C4), 103.2 (C2), 103.9 (C6), 109.1 (C8), 109.9 (C9b), 111.4 (C9a), 127.3 (C7), 148.6 (C9), 150.5, (C3), 151.2 (C1), 156.4 (C4a), 156.9 (C5a), 180.5 (C(O)O).

IR: (KBr): 3336 (br, m), 2976 (m), 1712 (s), 1609 (s), 1509 (m), 1474 (m), 1444 (s), 1399 (w), 1365 (m), 1315 (m), 1284 (s), 1235 (m), 1158 (s), 1066 (m), 1030 (m), 974 (w), 907 (m), 854 (w), 794 (w), 780 (m), 749 (m), 733 (m), 712 (m), 637 (s), 594 (m), 525 (w).

HRMS (ESI): m/z calcd for C₁₇H₁₆O₅Na [M + Na⁺]: 323.0890, found: 323.0890.

2,8-Dibromo-1,9-bis(*tert*-butylsiloxy)-dibenzofuranyl-7-pivalate (100**)**



ester 98	1.50 g	5.00 mmol	1.00 eq
NBS	1.96 g	11.0 mmol	2.20 eq
(<i>t</i> Bu) ₂ Si(OTf) ₂	1.70 mL	5.25 mmol	1.05 eq
pyridine	1.20 mL	15.0 mmol	3.00 eq

Ester **98** (1.50 g, 5.00 mmol) was dissolved in carbon disulfide (140 mL) at r.t. and the solution was cooled to 0 °C. NBS (1.96 g, 11.0 mmol) was added in portions over a period of 2 d. After complete conversion of the starting material the reaction mixture was poured into water (50 mL) and extracted with CHCl₃ (3 x 40 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL), dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude ester was used in the next step without further purification.

TLC: $R_f = 0.08$ (*n*-hexane/ethyl acetate, 3:1).

Crude ester and pyridine (1.20 mL, 15.0 mmol) were dissolved in DMF (45 mL) and (*t*Bu)₂Si(OTf)₂ (1.70 mL, 5.25 mmol) was added at 0 °C. The resulting mixture was stirred at r.t. for 0.5 h., The reaction mixture was poured into sat. aq. NaHCO₄ (60 mL) and was extracted with ethyl acetate (3 x 25 mL). The combined organic layers were washed with water (2 x 20 mL) and brine (40 mL), dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ethyl acetate, 89:1). Ester **100** (2.40 g, 4.10 mmol, 82% over two steps) was obtained as a white solid.

TLC: $R_f = 0.35$ (*n*-hexane/MTBE, 19:1).

mp.: 37 - 42 °C (CHCl₃).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 (s, 18H, Si(C(CH₃)₃)₂), 1.45 (s, 9H, C(O)C(CH₃)₃), 6.99 (s, 1H, 6-*H*), 7.05 (d, 1H, *J* = 8.7 Hz, 4-*H*), 7.55 (d, 1H, *J* = 8.7 Hz, 3-*H*).

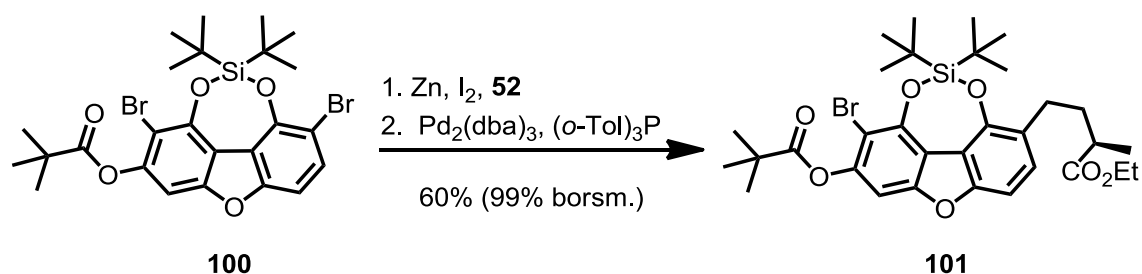
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 21.2 (Si(C(CH₃)₃)₂), 26.8 (Si(C(CH₃)₃)₂), 27.4 (C(O)C(CH₃)₃), 39.6 (C(O)C(CH₃)₃), 99.3 (C8), 100.6 (C6), 102.1 (C2), 105.9 (C4), 108.3 (C9a), 112.1 (C9b), 131.2 (C3), 141.5 (C1), 142.7, (C5a), 148.8 (C9), 154.9 (C7), 156.0 (C4a), 176.2 (C(O)O).

IR: (KBr): 2966 (m), 2936 (m), 2862 (m), 1764 (s), 1601 (s), 1496 (s), 1476 (s), 1425 (m), 1391 (s), 1333 (m), 1283 (m), 1217 (w), 1167 (w), 1149 (m), 1098 (s), 1044 (s), 1012 (m), 940 (w), 829 (s), 754 (w), 732 (w), 663 (m), 612 (w), 517 (w), 457 (w), 438 (w).

HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₂₅H₃₀⁷⁹Br₂O₅SiNa [M + Na⁺]: 621.0101, found: 621.0101.

m/z calcd for C₂₅H₃₀⁸¹Br₂O₅SiNa [M + Na⁺]: 623.0081, found: 623.0081.

(12*R*)-8-Bromo-1,9-bis(*tert*-butylsiloxy)-2-(ethyl-12-methylbutanoate)-dibenzo-furanyl-7-pivalate (101)



ester 100	100 mg	0.17 mmol	1.00 eq
ethyl ester 52	50 mg	0.24 mmol	1.40 eq
zink dust	22 mg	0.34 mmol	2.00 eq
iodine	2 mg	0.01 mmol	0.05 eq
Pd ₂ (dba) ₃	16 mg	0.02 mmol	0.10 eq
(<i>o</i> -Tol) ₃ P	17 mg	0.06 mmol	0.33 eq

Iodine (2.0 g, 0.01 mmol) was dissolved in DMA (4 mL) and zinc dust (22 mg, 0.34 mmol) was added. The suspension was stirred at r.t. until the red colour of iodine disappeared. Ethyl ester **52** (50 mg, 0.24 mmol) was added and the resulting mixture was stirred at 80 °C for 18 h. The reaction mixture was cooled to r.t. and ester **100** (100 mg, 0.17 mmol), Pd₂(dba)₃ (16 mg, 0.02 mmol) and (*o*-Tol)₃P (17 mg, 0.06 mmol) were added and stirred at r.t. for 18 h. The reaction was quenched with hydrochloric acid ((1.0 M in water, 5 mL) and the mixture was extracted with ethyl acetate (4 x 10 mL). The combined organic layers were washed with brine (4 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ethyl acetate 99:1). Diester **101** (100 mg, 0.10 mmol, 60% or 99% on the basis of 40 mg recovered starting material **100**) was obtained as a yellow oil.

TLC: R_f = 0.09 (*n*-hexane/MTBE, 39:1).

Experimenteller Teil

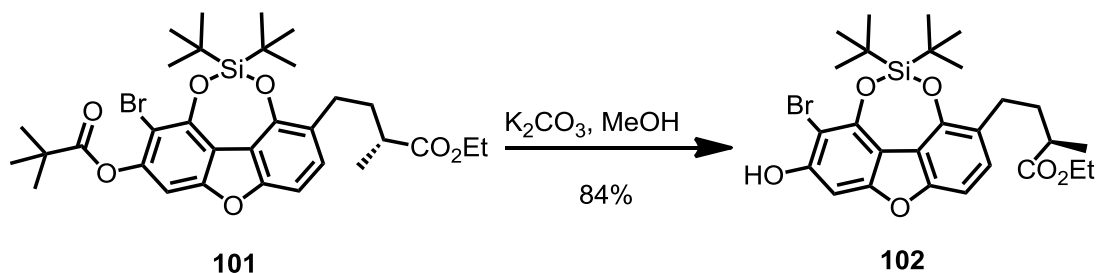
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.11(s, 9H, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 1.12 (s, 9H, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 1.21-1.29 (m, 6H, OCH_2CH_3 , 14-*H*), 1.44 (s, 9H, $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.72-1.84 (m, 1H, 11-*H*_A), 2.00-2.12 (m, 1H, 11-*H*_B), 2.46-2.57 (m, 1H, 12-*H*), 2.77 (t, 2H, J = 8.0 Hz, 10-*H*), 4.14 (q, 2H, J = 7.2 Hz, OCH_2CH_3), 6.96 (s, 1H, 6-*H*), 7.07 (d, 1H, J = 8.3 Hz, 4-*H*), 7.20 (d, 1H, J = 8.3 Hz, 3-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (OCH_2CH_3), 17.2 (C14), 21.3 ($\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 27.0 ($\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 27.4 ($\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.0 (C-10), 33.8 ($\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.6 (C11), 39.6 (C12), 60.3 (OCH_2CH_3), 100.4 (C6), 100.8 (C8), 104.4 (C4), 112.8 (C9b), 113.5 (C9a), 124.7 (C2), 129.2 (C3), 147.7 (C1), 148.0 (C9), 148.3 (C7), 154.8 (C4a), 155.7 (C5a), 176.5 ($\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 176.6 (C13).

IR: (KBr): 2966 (m), 2935 (m), 2862 (m), 1761 (m), 1733 (s), 1601 (m), 1497 (w), 1470 (m), 1426 (s), 1384 (w), 1273 (m), 1241 (w), 1145 (m), 1097 (s), 1043 (s), 940 (w), 868 (w), 829 (w), 730 (w), 663 (w), 609 (m), 533 (w), 419 (w), 406 (m).

HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{43}^{79}\text{BrO}_7\text{SiNa}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$]: 669.1866, found: 669.1854.
 m/z calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{43}^{81}\text{BrO}_7\text{SiNa}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$]: 671.1833, found: 671.1848.

(12*R*)-(8-Bromo-7-hydroxy-2,9-bis(*tert*-butylsiloxy)-dibenzofuranyl-2)-ethyl-12-methylbutanoate (102**)**



ester 101	0.07 g	0.11 mmol	1.00 eq
K ₂ CO ₃	0.08 g	0.54 mmol	5.00 eq

K₂CO₃ (0.08 g, 0.54 mmol) was added to a solution of diester **101** (0.07 g, 0.11 mmol) in MeOH (2.8 mL) and THF (5.6 mL). The resulting mixture was stirred at r.t. for 1 h. The reaction mixture was poured into sat. aq. NH₄Cl (10 mL) and the solution was extracted with ethyl acetate (3 x 10 mL). The combined organic layers were washed with brine (5 mL) dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 29:1 - 9:1). Phenol **102** (51 mg, 0.09 mmol, 84%) was obtained as a yellow oil.

TLC: $R_f = 0.08$ (*n*-hexane/MTBE, 9:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.12$ (s, 9H, Si(C(CH₃)₃)₂), 1.13 (s, 9H, Si(C(CH₃)₃)₂), 1.23-1.30 (m, 6H, OCH₂CH₃, 14-*H*), 1.73-1.85 (m, 1H, 11-*H*_A), 2.01-2.14 (m, 1H, 11-*H*_B), 2.48-2.59 (m, 1H, 12-*H*), 2.77 (t, 2H, $J = 8.0$ Hz, 10-*H*), 4.15 (q, 2H, $J = 7.2$ Hz, OCH₂CH₃), 5.96 (s, 1H, OH), 6.87 (s, 1H, 6-*H*), 7.04 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz, 4-*H*), 7.13 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz, 3-*H*).

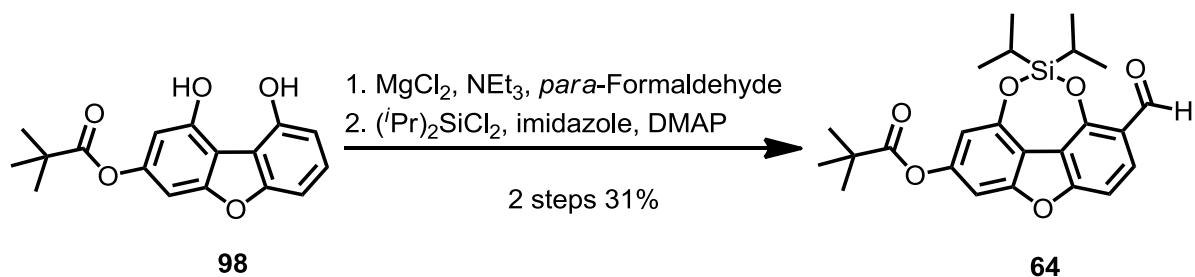
^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.4 (OCH_2CH_3), 17.2 (C14), 21.3 ($\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 27.0 ($\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 28.0 (C10), 34.6 (C11), 39.6 (C12), 60.4 (OCH_2CH_3), 92.5 (C6), 95.6 (C8), 104.3 (C4), 108.2 (C9b), 114.0 (C9a), 124.5 (C2), 128.0 (C3), 147.1 (C4a), 147.5 (C9), 153.0 (C1), 155.2 (C7), 156.1 (C5a), 176.7 (C13).

IR: (KBr): 3397 (br, m), 2963 (s), 2862 (s), 1734 (s), 1637 (m), 1606 (s), 1513 (m), 1472 (s), 1433 (m), 1397 (m), 1378 (m), 1351 (m), 1279 (s), 1164 (s), 1094 (m), 1047 (s), 939 (w), 872 (m), 831 (s), 741 (w), 665 (m), 617 (w), 590 (w), 528 (w), 480 (w), 437 (w).

HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{35}^{79}\text{BrO}_6\text{SiNa}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$]: 585.1276, found: 585.1277.
 m/z calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{35}^{81}\text{BrO}_6\text{SiNa}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$]: 587.1258, found: 587.1259.

5.1.4 Synthesen der Formylierungsroute

1,9-Bis(*iso*-butylsiloxy)-2-formyl-dibenzofuranyl-3-pivalate (64)



ester 98	4.00 g	13.3 mmol	1.00 eq
MgCl_2	6.33 g	66.5 mmol	5.00 eq
NEt_3	14.7 mL	106 mmol	8.00 eq
<i>para</i> -Formaldehyde	3.99 g	133 mmol	10.0 eq
$(i\text{Pr})_2\text{SiCl}_2$	2.64 mL	14.6 mmol	1.10 eq
imidazole	2.72 g	39.9 mmol	3.00 eq
DMAP	16 mg	0.13 mmol	0.01 eq

Ester **98** (4.00 g, 13.3 mmol), MgCl_2 (6.33 g, 66.5 mmol) and NEt_3 (14.7 mL, 106.0 mmol) were dissolved in CH_3CN (200 mL) and *para*-Formaldehyde (3.99 g, 133 mmol) was added. The reaction mixture was heated under reflux for 5 h. The mixture was cooled to r.t. and was poured into hydrochloric acid (2 M in water, 300 mL) and the solution was extracted with ethyl acetate (3 x 50 mL). The combined organic layers were washed with brine (50 mL) dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude aldehyde was used in the next step without further purification.

TLC: $R_f = 0.12$ (*n*-hexane/MTBE, 1:1).

Crude aldehyde was dissolved in CH_2Cl_2 (220 mL) and imidazole (2.72 g, 39.9 mmol) and DMAP (16 mg, 0.13 mmol) were added. The solution was cooled to 0 °C and $(i\text{Pr})_2\text{SiCl}_2$ (2.64 mL, 14.6 mmol) was added. The resulting mixture was stirred for 2 h at 0 °C and warmed to r.t.. After stirring at r.t. for 30 min, the reaction mixture was poured into sat. aq. NaHCO_3 (400 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 50 mL). The combined organic layers were washed with brine (30 mL), dried over MgSO_4 and the solvent was concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ Et_2O , 39:1). Aldehyde **64** (1.80 g, 4.08 mmol, 31% over two steps) was obtained as a white solid.

TLC: $R_f = 0.27$ (*n*-hexane/MTBE, 19:1).

mp.: 68 - 70 °C; (*n*-pentane).

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.10$ (dd, 6H, $J = 4.2$ Hz $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.13 (dd, 6H, $J = 4.3$ Hz $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.14-1.35 (m, 2H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.39 (s, 9H, $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.71 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz, 8-*H*), 6.99 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz, 6-*H*), 7.22 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz, 4-*H*), 7.94 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz, 3-*H*), 10.26 (s, 1H, 10-*H*).

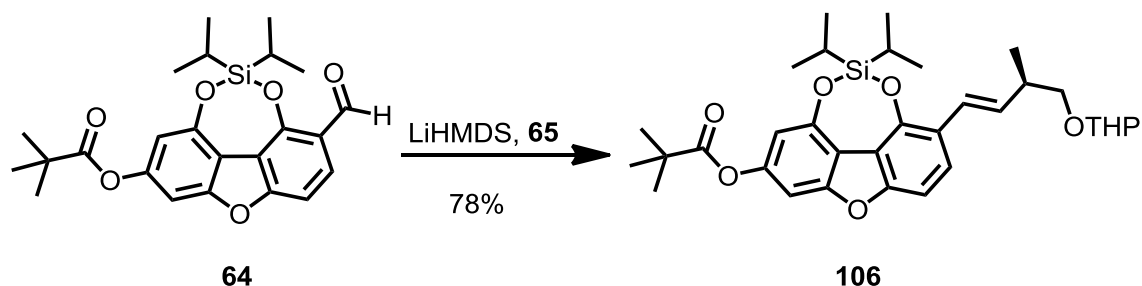
Experimenteller Teil

^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.4$ ($\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 16.6 (2C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 16.7 (2C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 27.3 ($\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.4 ($\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 99.8 (C6), 106.3 (C4), 107.7 (C8), 115.2 (C9a), 119.0 (C2), 121.3 (C9b), 127.4 (C3), 149.7 (C9), 152.1 (C7), 153.8 (C1), 156.5 (C5a), 156.4 (C4a), 186.0 ($\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 188.0 (C10).

IR: (KBr): 2954 (s), 2868 (m), 1755 (s), 1689 (s), 1610 (s), 1499 (m), 1466 (m), 1610 (m), 1499 (w), 1466 (w), 1417 (w), 1396 (w), 1361 (w), 1317 (w), 1259 (m), 1229 (w), 1191 (w), 1123 (s), 1065 (s), 884 (m), 845 (m), 800 (w), 767 (w), 722 (m), 533 (w), 506 (w), 480 (w), 413 (m).

HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{Si}$ [$\text{M} + \text{H}^+$]: 441.1728, found: 441.1729.

(12*R*)-[2,9-Bis(*iso*-butylsiloxo)-2-(12-methylbut-10-ene-13yl-{tetrahydro-2*H*-pyranyloxy})]-dibenzofuranyl-7-pivalate (106)



aldehyde 64	1.54 g	3.50 mmol	1.00 eq
sulfone 65	1.38 g	4.54 mmol	1.30 eq
LiHMDS (1 M in THF)	7.00 mL	7.00 mmol	2.00 eq

LiHMDS (1 M in THF, 7.00 mL, 7.00 mmol) was added dropwise to a solution of sulfone **65** (1.38 g, 4.54 mmol) in DME (40 mL) and THF (40 mL) at -78°C . The resulting mixture was stirred 30 min. Subsequently aldehyde **64** (1.54 g, 3.50 mmol) in DME (10 mL) was added dropwise to the reaction mixture at -78°C . The reaction mixture was stirred at -78°C for 30 min and was warmed to r.t. and stirred for 2 h.

Experimenteller Teil

The reaction mixture was poured into aq. phosphatebuffer (pH=7, 2 M, 30 mL) and the solution was extracted with ethyl acetate (3 x 50 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL), dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ Et_2O , 49:1). Olefine **106** (1.60 g, 2.75 mmol, 78%) was obtained as a pale yellow oil.

TLC: $R_f = 0.14$ (*n*-hexane/MTBE, 19:1).

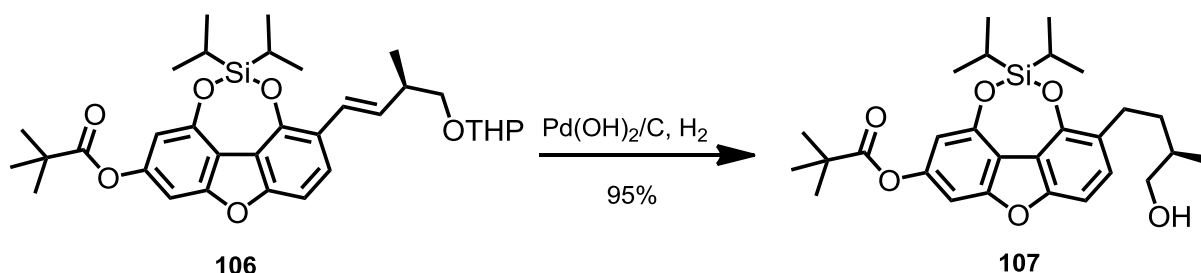
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.07$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.17 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.18 (d, 3H, $J = 6.8$ Hz, 14-*H*), 1.22-1.30 (m, 2H, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 1.38 (s, 9H, $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.50-1.90 (m, 6H, THP-*H*), 2.69 (q, 1H, $J = 6.8$ Hz, 12-*H*), 3.42 (dd, 1H, $J = 9.2$, 6.5 Hz, 13-*H_A*), 3.48-3.56 (m, 1H, THP-*H*), 3.68/3.77 (dd, 1H, $J = 9.6$, 6.4 Hz, 13-*H_B*), 3.85-3.93 (m, 1H, THP-*H*), 4.64 (m, 1H, THP-*H*), 6.25 (dd, 1H, $J = 16.1$, 1.5 Hz, 11-*H*), 6.64 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, 8-*H*), 6.80 (d, 1H, $J = 16.1$ Hz, 10-*H*), 6.91 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz, 6-*H*), 7.10 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz, 4-*H*), 7.47 (dd, 1H, $J = 8.6$, 1.0 Hz, 3-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.2$ (2C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 16.7 (2C $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 16.8 (2C $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 17.5 (C14), 19.6 (THP-C), 25.7 (THP-C), 27.3 ($\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.8 (THP-C), 37.9/38.0 (C-12), 39.3 ($\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 62.3 (THP-C), 72.5/72.6 (C13), 98.9 (C6), 99.0/99.2 (THP-C), 105.1 (C4), 106.9 (C8), 112.7 (C9a), 114.8 (C9b), 122.0/122.1 (C10), 123.5/123.6 (C2), 125.6 (C3), 133.2/133.3 (C11), 146.3 (C1), 149.9 (C9), 151.4 (C7), 155.9 (C4a), 156.4 (C5a), 177.1 ($\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

IR: (KBr): 2949 (s), 2869 (s), 1758 (s), 1608 (s), 1498 (m), 1464 (m), 1432 (m), 1416 (m), 1352 (w), 1329 (w), 1272 (m), 1191 (s), 1122 (s), 1070 (s), 1034 (s), 940 (m), 885 (m), 864 (m), 818 (m), 763 (w), 716 (w), 652 (w), 585 (w), 454 (w), 419 (w).

HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{33}H_{44}O_7SiNa$ $[M + Na^+]$: 603.2749, found: 603.2755.

(12*R*)-2,9-Bis(*iso*-propylsiloxy)-2-(12-methylbutane-13-ol)-dibenzofuryl-7-pivalate (107**)**



olefine 106	1.20 g	2.07 mmol	1.00 eq
$Pd(OH)_2$ (20 wt. % on C)	73.0 mg	0.10 mmol	0.05 eq

Olefine **106** (1.20 g, 2.07 mmol) was dissolved in MeOH (37 mL) and $Pd(OH)_2$ (20 wt. % on C, 73.0 mg, 0.10 mmol) was added. The suspension was stirred under hydrogen atmosphere (1013 hPa) for 2 h. The mixture was filtered over a short pad of silica gel and the filtrate was concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/ Et_2O , 5:1 - 3:1). Alcohol **107** (0.98 g, 1.97 mmol, 95%) was obtained as a colourless oil.

TLC: R_f = 0.13 (*n*-hexane/MTBE, 5:1).

1H -NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.03 (d, 3H, J = 6.4 Hz, 14-*H*), 1.08 (d, 6H, J = 3.2 Hz, $Si(CH(CH_3)_2)_2$), 1.10 (d, 6H, J = 3.2 Hz, $Si(CH(CH_3)_2)_2$), 1.19-1.27 (m, 2H, $Si(CH(CH_3)_2)_2$), 1.28 (s, 1H, OH), 1.38 (s, 9H, $C(O)C(CH_3)_3$), 1.44-1.52 (m, 1H, 11-*H*_A), 1.65-1.84 (m, 2H, 11-*H*_B, 12-*H*), 2.65-2.75 (m, 1H, 10-*H*_B), 2.79-2.88 (m, 1H, 10-*H*_B), 3.48 (dd, 1H, J = 10.5, 6.3 Hz, 13-*H*_B), 3.58 (dd, 1H, J = 10.6, 5.5 Hz, 13-*H*_B), 6.63 (d, 1H, J = 1.9 Hz, 8-*H*), 6.90 (d, 1H, J = 1.7 Hz, 6-*H*), 7.01 (d, 1H, J = 8.3 Hz, 4-*H*), 7.18 (d, 1H, J = 8.3 Hz, 3-*H*).

Experimenteller Teil

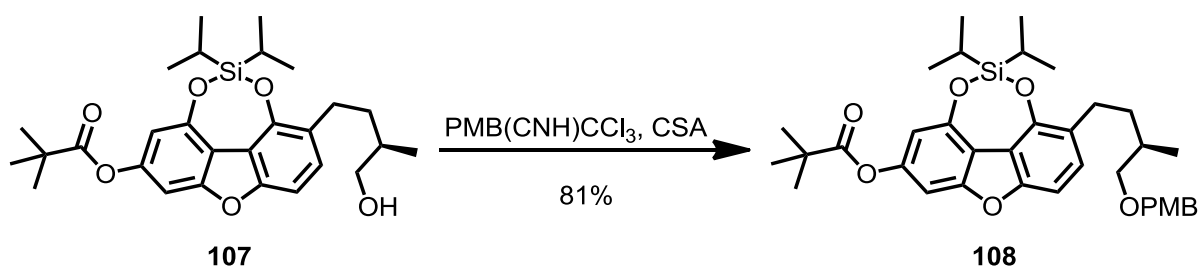
^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3) δ = 12.3 (2C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 16.7 (2C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 16.8 (2C, $\text{Si}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$), 16.8 (C14), 27.3 (C10), 27.4 (C(O)C(CH₃)₃), 34.3 (C12), 35.3 (C11), 39.3 (C(O)C(CH₃)₃), 68.4 (C13), 99.1 (C6), 104.6 (C4), 106.7 (C8), 112.7 (C9a), 114.5 (C9b), 125.6 (C2), 128.6 (C3), 147.2 (C1), 149.9 (C9), 151.3 (C7), 155.4 (C4a), 156.4 (C5a), 177.1 (C(O)C(CH₃)₃).

IR: (KBr): 3387 (br, m), 2953 (s), 2870 (m), 1757 (s), 1604 (s), 1502 (m), 1464 (w), 1431 (m), 1416 (m), 1354 (w), 1326 (w), 1273 (m), 1191 (w), 1124 (s), 1070 (m), 986 (m), 884 (m), 867 (m), 845 (w), 818 (m), 758 (w), 715 (w), 648 (w), 417 (m).

OR: (c 0.40, CHCl_3 , 22 °C) $[\alpha]_{\text{D}} = 172.1$, $[\alpha]_{578} = 172.5$, $[\alpha]_{546} = 174.8$
 $[\alpha]_{436} = 187.2$, $[\alpha]_{365} = 206.0$.

HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{SiNa}$ $[\text{M} + \text{Na}^+]$: 521.2330, found: 521.2339.

(12*R*)-2,9-Bis(*iso*-propylsiloxy)-2-(12-methylbutyl-13-(*para*-methoxybenzyloxy)-dibenzofuranyl-7-pivalate (**108**)



alcohol 107	1.70 g	3.41 mmol	1.00 eq
PMBOC(NH)CCl ₃	1.44 g	5.11 mmol	1.50 eq
CSA	79 mg	0.34 mmol	0.10 eq

Alcohol **107** (1.70 mL, 3.41 mmol) and PMBOC(NH)CCl₃ (1.44 g, 5.11 mmol) were dissolved in CH_2Cl_2 (35 mL) at 0 °C. CSA (79 mg, 0.34 mmol) was added and the

resulting mixture was stirred at 40 °C for 18 h. The reaction mixture was poured into sat. aq. NaHCO₃ (10 mL) and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 10 mL) and the combined organic layers were washed with brine (15 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 39:1). Ester **108** (1.70 g, 2.75 mmol, 81%) was obtained as a colourless oil.

TLC: R_f = 0.60 (*n*-hexane/MTBE, 5:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (d, 3H, *J* = 6.4 Hz, 14-*H*), 1.07 (d, 6H, *J* = 2.8 Hz, Si(CH(CH₃)₂)₂), 1.09 (d, 6H, *J* = 2.8 Hz, Si(CH(CH₃)₂)₂), 1.16-1.27 (m, 2H, Si(CH(CH₃)₂)₂), 1.38 (s, 9H, C(O)C(CH₃)₃), 1.44-1.52 (m, 1H, 11-*H*_A), 1.74-1.91 (m, 2H, 11-*H*_B, 12-*H*), 2.64-2.73 (m, 1H, 10-*H*_A), 2.77-2.87 (m, 1H, 10-*H*_B), 3.27 (dd, 1H, *J* = 9.0, 6.5 Hz, 13-*H*_A), 3.36 (dd, 1H, *J* = 9.1, 5.9 Hz, 13-*H*_B), 3.80 (s, 3H, PMB-OCH₃), 4.43 (s, 2H, PMB-CH₂O), 6.63 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, 8-*H*), 6.87 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz, PMB-*H*_{meta}), 6.90 (d, 1H, *J* = 1.9 Hz, 6-*H*), 7.06 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, 4-*H*), 7.17 (d, 1H, *J* = 8.3 Hz, 3-*H*), 7.25 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, PMB-*H*_{ortho}).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 12.3 (2C, Si(CH(CH₃)₂)₂), 16.7 (2C, Si(CH(CH₃)₂)₂), 16.8 (2C, Si(CH(CH₃)₂)₂), 17.3 (C14), 27.3 (C(O)C(CH₃)₃), 27.5 (C10), 33.7 (C12), 34.8 (C11), 39.3 (C(O)C(CH₃)₃), 55.4 (PMB-OCH₃), 72.8 (PMB-CH₂O), 75.8 (C13), 99.1 (C6), 104.5 (C4), 106.7 (C8), 109.2 (C9a), 113.9 (2C, PMB-*C*_{meta}), 114.4 (C9b), 125.9 (C2), 128.6 (C3), 129.2 (2C, PMB-*C*_{ortho}), 131.1 (PMB-*C*_{ipso}), 147.2 (C5a), 149.9 (C1), 151.3 (C9), 155.4 (C7), 156.4 (C4a), 159.2 (PMB-*C*_{para}), 177.1 (C(O)C(CH₃)₃).

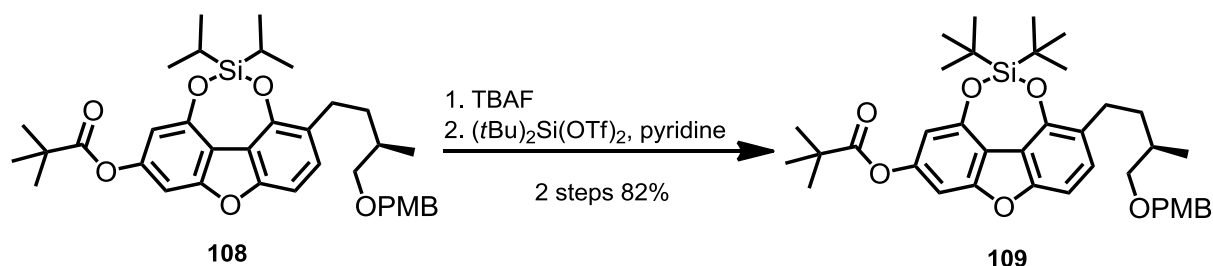
Experimenteller Teil

IR: (KBr): 2953 (m), 2869 (m), 1756 (m), 1605 (s), 1513 (m), 1463 (w), 1430 (w), 1416 (m), 1326 (w), 1247 (m), 1191 (w), 1123 (s), 1069 (m), 1037 (m), 986 (w), 884 (w), 866 (w), 817 (m), 758 (w), 714 (w), 647 (w), 516 (w), 426 (m), 405 (w).

OR: (c 0.58, CHCl₃, 23 °C) $[\alpha]_D = -1.0$, $[\alpha]_{578} = -0.6$, $[\alpha]_{546} = 0.3$, $[\alpha]_{436} = 7.7$, $[\alpha]_{365} = 20.9$.

HRMS (ESI): m/z calcd for C₃₆H₄₆O₇SiNa $[M + Na^+]$: 641.2905, found: 641.2899.

(12*R*)-2,9-Bis(*tert*-butylsiloxy)-2-(12-methylbutyl-13-(*para*-methoxybenzyloxy)-dibenzofuranyl-7-pivalate (**109**)



ester 108	0.70 g	1.13 mmol	1.00 eq
TBAF	1.07 g	3.39 mmol	3.00 eq
(<i>t</i> Bu) ₂ Si(OTf) ₂	0.40 mL	1.24 mmol	1.10 eq
pyridine	0.27 mL	3.39 mmol	3.00 eq

Ester **108** (0.70 g, 1.13 mmol) was dissolved in THF (95 mL) and TBAF (1.07 g, 3.39 mmol) was added. The resulting mixture was stirred at 0 °C for 30 min. The mixture was poured into sat. aq. NH₄Cl (100 mL) and Et₂O (30 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with Et₂O (3 x 30 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL), dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude diphenol was used in the next step without further purification.

TLC: $R_f = 0.06$ (*n*-hexane/MTBE, 5:1).

Crude diphenol and pyridine (0.24 mL, 3.39 mmol) were dissolved in DMF (20 mL) and $(t\text{Bu})_2\text{Si}(\text{OTf})_2$ (0.40 mL, 1.24 mmol) was added at 0 °C. The solution was warmed to r.t. and stirred for 30 min. The reaction mixture was poured into sat. aq. NaHCO_3 (40 mL) and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 25 mL). The combined organic layers were washed with water (2 x 20 mL) and brine (40 mL), dried over MgSO_4 and the solvent was concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ Et_2O , 39:1). Ester **109** (0.70 g, 1.08 mmol, 82% over two steps) was obtained as a colourless oil.

TLC: $R_f = 0.66$ (*n*-hexane/MTBE, 5:1).

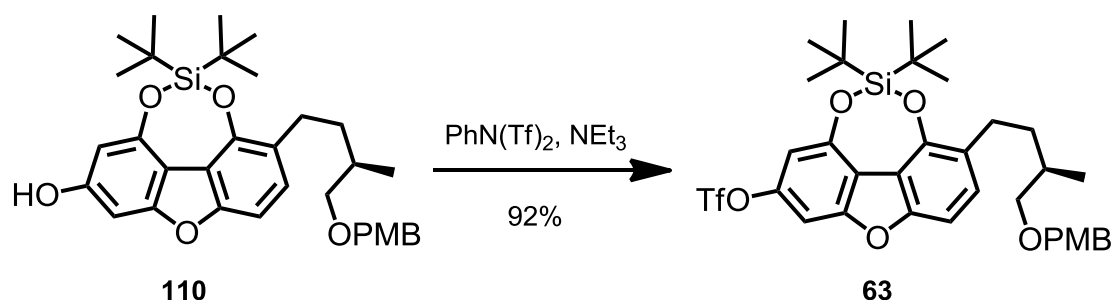
^1H -NMR: (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.04$ (d, 3H, $J = 6.6$ Hz, 14-*H*), 1.09 (s, 18H, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 1.40 (s, 9H, $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.46-1.56 (m, 1H, 11-*H_A*), 1.76-1.94 (m, 2H, 11-*H_B*, 12-*H*), 2.65-2.75 (m, 1H, 10-*H_A*), 2.80-2.90 (m, 1H, 10-*H_B*), 3.28 (dd, 1H, $J = 9.0, 6.5$ Hz, 13-*H_A*), 3.38 (dd, 1H, $J = 8.8, 5.9$ Hz, 13-*H_B*), 3.80 (s, 3H, PMB-OCH_3), 4.44 (s, 2H, $\text{PMB-CH}_2\text{O}$), 6.65 (d, 1H, $J = 1.7$ Hz, 8-*H*), 6.87 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz, PMB-H_{meta}), 6.90 (d, 1H, $J = 1.9$ Hz, 6-*H*), 7.06 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz, 4-*H*), 7.17 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz, 3-*H*), 7.26 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz, PMB-H_{ortho}).

^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.4$ (C14), 21.4 (2C, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 27.1 (6C, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 27.3 (3C, $\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 27.7 (C10), 33.9 (C12), 35.1 (C11), 39.3 ($\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.4 (PMB-OCH_3), 72.8 ($\text{PMB-CH}_2\text{O}$), 75.8 (C13), 98.8 (C6), 104.2 (C4), 106.3 (C8), 112.3 (C9a), 113.9 (2C, PMB-C_{meta}), 114.1 (C9b), 125.4 (C2), 128.6 (C3), 129.2 (2C, PMB-C_{ortho}), 131.0 (PMB-C_{ipso}), 147.9 (C1), 150.6 (C9), 151.2 (C7), 155.4 (C4a), 156.4 (C5a), 159.2 (PMB-C_{para}), 177.1 ($\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Experimenteller Teil

- TLC:** $R_f = 0.13$ (*n*-hexane/MTBE, 5:1).
- $^1\text{H-NMR}$:** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.02$ (d, 3H, $J = 6.6$ Hz, 14-*H*), 1.08 (s, 18H, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 1.42-1.54 (m, 1H, 11-*H_A*), 1.73-1.95 (m, 2H, 11-*H_B*, 12-*H*), 2.62-2.72 (m, 1H, 10-*H_A*), 2.78-2.87 (m, 1H, 10-*H_B*), 3.27 (dd, 1H, $J = 9.1, 6.8$ Hz, 13-*H_A*), 3.37 (dd, 1H, $J = 9.1, 5.9$ Hz, 13-*H_B*), 3.80 (s, 3H, PMB- OCH_3), 4.43 (s, 2H, PMB- CH_2O), 4.99 (s, 1H, OH), 6.40 (d, 1H, $J = 19$ Hz, 8-*H*), 6.62 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz, 6-*H*), 6.86 (d, 2H, $J = 8.9$ Hz, PMB-*H*_{meta}), 7.00 (d, 1H, $J = 8.3$ Hz, 4-*H*), 7.10 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz, 3-*H*), 7.25 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz, PMB-*H*_{ortho}).
- $^{13}\text{C-NMR}$:** (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.4$ (C14), 21.4 (C10), 27.2 (6C, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 27.7 (2C, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 33.8 (C12), 35.1 (C11), 55.4 (PMB- OCH_3), 72.8 (PMB- CH_2O), 75.8 (C13), 92.3 (C6), 100.7 (C8), 104.0 (C4), 108.4 (C9a), 113.9 (2C, PMB-*C*_{meta}), 114.1 (C9b), 125.3 (C2), 127.4 (C3), 129.3 (2C, PMB-*C*_{ortho}), 131.0 (PMB-*C*_{ipso}), 147.4 (C4a), 151.1 (C9), 155.0 (C1), 156.7 (C7), 157.5 (C5a), 159.2 (PMB-*C*_{para}).
- IR:** (KBr): 3363 (br, m), 2935 (m), 2860 (m), 1639 (w), 1610 (s), 1513 (s), 1470 (m), 1424 (m), 1366 (w), 1344 (w), 1248 (s), 1175 (w), 1140 (s), 1075 (m), 1040 (m), 990 (w), 868 (w), 830 (s), 757 (w), 660 (m), 608 (w), 554 (w), 513 (w), 435 (w), 417 (m).
- OR:** (c 0.43, CHCl_3 , 22 °C) $[\alpha]_D = 8.8$, $[\alpha]_{578} = 9.7$, $[\alpha]_{546} = 10.5$, $[\alpha]_{436} = 22.7$, $[\alpha]_{365} = 42.4$.
- HRMS (ESI):** m/z calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{O}_6\text{Si}$ [$\text{M} + \text{H}^+$]: 563.2823, found: 563.2813.

(12*R*)-2,9-Bis(*tert*-butylsiloxy)-2-(12-methylbutan-13-(*para*-methoxybenzyl-oxy)-dibenzofuranyl-7-(1',1',1'-trifluoromethyl sulfonate (63)



phenol 110	1.00 g	1.77 mmol	1.00 eq
PhN(Tf) ₂	0.76 g	2.12 mmol	1.20 eq
NEt ₃	0.68 mL	5.33 mmol	3.00 eq

phenole **110** (1.00 g, 1.77 mmol) was dissolved in THF (80 mL) at -78 °C. NEt₃ (0.68 mL, 5.33 mmol) and PhN(Tf)₂ (0.76 g, 2.12 mmol) were added and the reaction mixture was allowed to warm to r.t. over night. The mixture was poured into water (20 mL) and the mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 40 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 49:1). Triflate **63** (1.10 g, 1.58 mmol, 92%) was obtained as a colourless oil

TLC: $R_f = 0.48$ (*n*-hexane/MTBE, 9:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.02$ (d, 3H, $J = 5.9$ Hz, 14-*H*), 1.08 (s, 18H, Si(C(CH₃)₃)₂), 1.42-1.55 (m, 1H, 11-*H_A*), 1.75-1.94 (m, 2H, 11-*H_B*, 12-*H*), 2.64-2.74 (m, 1H, 10-*H_A*), 2.79-2.89 (m, 1H, 10-*H_B*), 3.27 (dd, 1H, $J = 9.0, 6.5$ Hz, 13-*H_A*), 3.36 (dd, 1H, $J = 9.1, 5.9$ Hz, 13-*H_B*), 3.80 (s, 3H, PMB-OCH₃), 4.43 (s, 2H, PMB-CH₂O), 6.83-6.88 (m, 3H, 8-*H*, PMB-*H_{meta}*), 7.08-7.22 (m, 2H, 6-*H*, 4-*H*), 7.23-7.24 (m, 3H, 3-*H*, PMB-*H_{ortho}*).

Experimenteller Teil

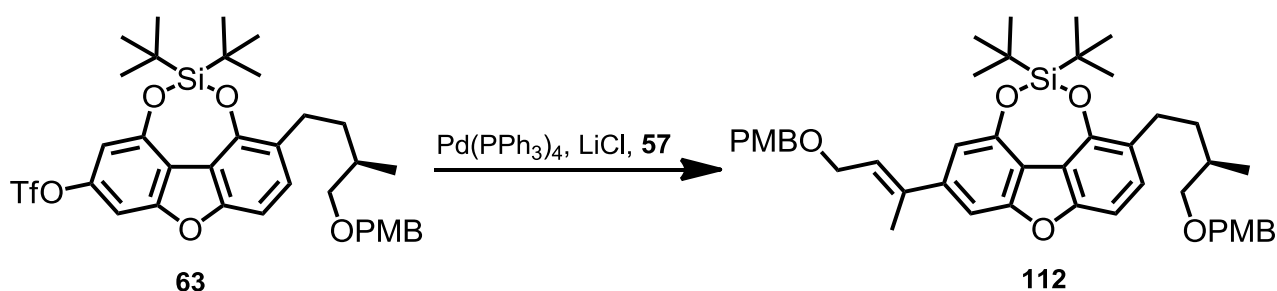
^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3): δ = 17.3 (C14), 21.4 (C10), 27.1 (6C, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 27.7 (2C, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 33.9 (C12), 35.0 (C11), 55.4 (PMB- OCH_3), 72.8 (PMB- CH_2O), 75.7 (C13), 98.9 (C6), 104.5 (C4), 106.1 (C8), 113.4 (C9a), 113.9 (2C, PMB- C_{meta}), 114.8 (C9b), 121.9 (CF_3), 126.0 (C2), 129.3 (2C, PMB- C_{ortho}), 129.7 (C3), 131.0 (PMB- C_{ipso}), 148.1 (C1), 148.6 (C4a), 150.9 (C9), 155.7 (C7), 155.9 (C5a), 159.2 (PMB- C_{para}).

IR: (KBr): 2936 (m), 2862 (m), 1639 (w), 1612 (s), 1503 (m), 1472 (w), 1427 (s), 1361 (w), 1327 (w), 1245 (s), 1212 (s), 1142 (m), 1089 (s), 1041 (m), 978 (s), 867 (w), 829 (w), 790 (m), 761 (w), 662 (w), 648 (w), 606 (m), 504 (w), 462 (w), 445 (w), 427 (w), 409 (s).

OR: (c 0.43, CHCl_3 , 21 °C) $[\alpha]_{\text{D}} = 2.4$, $[\alpha]_{578} = 2.8$, $[\alpha]_{546} = 4.2$, $[\alpha]_{436} = 13.7$, $[\alpha]_{365} = 30.0$.

HRMS (EI): m/z calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{F}_3\text{O}_8\text{SSi}$ [M^+]: 694.2244, found: 694.2243

(12*R*)-2,9-Bis(*tert*-butylsiloxy)-2-(12-methylbutyl-13-(*para*-methoxybenzyloxy)-7-(but-2'-ene-4'-yl)-(*para*-methoxybenzyloxy)-dibenzofuran (112)



triflate 63	130 mg	0.19 mmol	1.00 eq
stannane 57	190 mg	0.39 mmol	2.00 eq
$\text{Pd(PPh}_3)_4$	44 mg	0.04 mmol	0.20 eq
LiCl	24 mg	0.57 mmol	3.00 eq

Triflate **63** (0.13 g, 0.19 mmol) was dissolved in dioxane (8 mL) and stannane **57** (0.19 g, 0.39 mmol), LiCl (24 mg, 0.57 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (44 mg, 0.04 mmol) were added and the resulting reaction mixture was heated at 100 °C for 12 h. After conversion of the starting material the reaction mixture was poured into a solution of ethyl acetate (10 mL) and water (30 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 5 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL) dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 39:1 - 19:1). Olefine **112** (97 mg) was obtained as a colourless oil but contained a minor amount of a stannane byproduct.

TLC: $R_f = 0.35$ (*n*-hexane/MTBE, 5:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.04$ (d, 3H, $J = 6.4$ Hz, 14-*H*), 1.08 (s, 18H, Si(C(CH₃)₃)₂), 1.43-1.53 (m, 1H, 11-*H_A*), 1.72-1.92 (m, 2H, 11-*H_B*, 12-*H*), 2.10 (s, 3H, 1'-*H*), 2.63-2.73 (m, 1H, 10-*H_A*), 2.78-2.88 (m, 1H, 10-*H_B*), 3.29 (dd, 1H, $J = 9.1, 6.4$ Hz, 13-*H_A*), 3.39 (dd, 1H, $J = 8.4, 5.4$ Hz, 13-*H_B*), 3.80 (s, 3H, PMB-OCH₃), 3.82 (s, 3H, PMB-OCH₃), 4.26 (d, 2H, $J = 6.2$ Hz, 4'-*H*), 4.43 (s, 2H, PMB-CH₂O), 4.53 (s, 2H, PMB-CH₂O), 6.11 (pt, 1H, $J = 6.5$ Hz, 3'-*H*), 6.88 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, PMB-*H_{meta}*), 6.93 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz, PMB-*H_{meta}*), 6.97 (s, 1H, 8-*H*), 7.18 (d, 2H, $J = 7.0$ Hz, 3-*H*, 6-*H*), 7.27 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz, PMB-*H_{ortho}*), 7.35 (d, 2H, $J = 8.3$ Hz, PMB-*H_{ortho}*).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.7$ (C1'), 16.7 (C14), 27.0 (Si(C(CH₃)₃)₂), 27.7 (Si(C(CH₃)₃)₂), 28.0 (C10), 33.9 (C12), 35.1 (C11), 55.4 (PMB-OCH₃), 55.5 (PMB-OCH₃), 67.3 (C4'), 72.2 (PMB-CH₂O), 72.8 (PMB-CH₂O), 75.8 (C13), 101.9 (C6), 104.1 (C4), 109.9 (C8), 113.6 (C9a), 113.9/114.0 (4C, 2 x PMB-C_{meta}), 114.3 (C9b), 125.2 (C2), 125.3 (C3'), 128.7 (C3), 129.3 (2C, PMB-C_{ortho}), 129.6 (2C, PMB-C_{ortho}), 130.6 (PMB-C_{ipso}), 131.0 (PMB-C_{ipso}), 138.2 (C7), 143.6 (C2'), 148.1 (C1), 150.3 (C9), 155.2 (C4a), 155.9 (C5a), 159.2 (PMB-C_{para}), 159.4 (PMB-C_{para}).

Experimenteller Teil

HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{45}H_{56}O_7SiNa$ $[M + Na^+]$: 759.3688, found: 759.3689.

NMR-data of the byproduct:

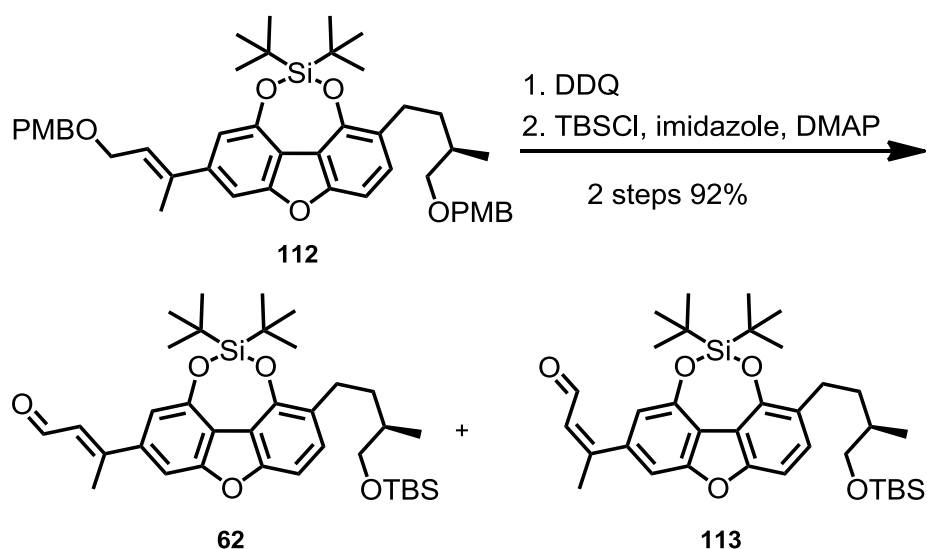
1H -NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.77-0.99 (m, $Sn((CH_2)_2(CH_2CH_3)_2)_3$), 1.23-1.39 (m, $Sn((CH_2)(CH_2)(C_2H_5)_3)$), 1.41-1.59 (m, $Sn(CH_2)(CH_2)(C_2H_5)_3$), 1.85 (d, J = 0.9 Hz, 1- H), 3.81 (s, PMB- OCH_3), 4.11 (d, J = 5.6 Hz, 4- H), 4.45 (s, PMB- CH_2O), 5.76 (dtd, J = 2.1, 9.8, 1.9 Hz, 3- H), 6.88 (d, J = 8.7 Hz, PMB- H_{meta}), 7.28 (d, J = 8.7 Hz, PMB- H_{ortho}).

^{13}C -NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 9.3 ($Sn((CH_2)(CH_2)(C_2H_5)_3)$), 13.8 ($Sn((CH_2)_2(CH_2CH_3)_3)$), 19.8 (C1), 27.5 ($Sn((CH_2)(CH_2CH_2)(CH_3)_3)$), 29.3 ($Sn((CH_2)(CH_2CH_2)(CH_3)_3)$), 55.4 (PMB- OCH_3), 66.0 (C4), 71.9 (PMB- CH_2O), 113.9 (2C, PMB- C_{meta}), 129.6 (2C, PMB- C_{ortho}), 129.8 (PMB- C_{ipso}), 137.1 (C3), 144.4 (C2), 160.2 (PMB- C_{para}).

(12*R*)-(2'*E*)-2,9-Bis(*tert*-butylsiloxy)-2-(12-methylbutyl-13-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-dibenzofuryl-7-(but-2'-ene-4'-al) (62)

and

(12*R*)-(2'*Z*)-2,9-Bis(*tert*-butylsiloxy)-2-(12-methylbutyl-13-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-dibenzofuryl-7-(but-2'-ene-4'-al) (113)



olefine 112	300 mg	0.40 mmol	1.00 eq
DDQ	220 mg	0.98 mmol	2.40 eq
imidazole	52 mg	0.77 mmol	2.00 eq
DMAP	5 mg	0.04 mmol	0.10 eq
TBSCl (50 wt. % in toluene)	170 mg	0.58 mmol	1.50 eq

Olefine **112** (300 mg, 0.40 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (26 mL) and DDQ (220 mg, 0.98 mmol) and water (0.01 mL) were added and the solution was stirred at 0 °C for 2 h. The reaction mixture was warmed to r.t. and the solution was poured into sat. aq. NaHCO₃ (20 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 10 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaHCO₃ (15 mL) and brine (15 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O 9:1 - 5:1 - 3:1). Aldehyde **63** (190 mg, 0.38 mmol, 94%) was obtained as a pale yellow oil and was directly used in the next step.

TLC: $R_f = 0.10$ (*n*-hexane/MTBE, 3:1).

HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{29}H_{38}O_5SiNa$ $[M + Na^+]$: 517.2381, found: 517.2383.

Aldehyde (190 g, 0.38 mmol) was dissolved in DMF (26 mL) and imidazole (52 mg, 0.77 mmol), DMAP (5 mg, 0.04 mmol) and TBSCl (50 wt. % in toluene, 170 g, 0.58 mmol) were added. The reaction was stirred at r.t. for 3 h. After conversion of the starting material the reaction mixture was poured into water (50 mL) and the resulting mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 10 mL). The organic layers were washed with water (2 x 20 mL) and brine (20 mL), dried over Na_2SO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ Et_2O , 79:1). Aldehyde **62** (220 mg, 0.37 mmol, 98%) was obtained as a colorless oil. The two constitution isomers **62** and **113** could be separated by flash chromatography in this step and were obtained in a (*E/Z*)-ratio, 5.9:1.

Analytical data for the (*E*)-isomer **62**:

TLC: $R_f = 0.53$ (*n*-hexane/MTBE, 3:1).

1H -NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.04$ (s, 6H, $Si(CH_3)_2(C(CH_3)_3)$), 0.89 (s, 9H, $Si(CH_3)_2(C(CH_3)_3)$), 0.99 (d, 3H, $J = 6.4$ Hz, 14-*H*), 1.11 (s, 18H, $Si(C(CH_3)_3)_2$), 1.35-1.52 (m, 1H, 11-*H*_A), 1.66-1.81 (m, 2H, 11-*H*_B, 12-*H*), 2.64 (d, 3H, $J = 0.9$ Hz, 1'-*H*), 2.67-2.75 (m, 1H, 10-*H*_A), 2.80-2.90 (m, 1H, 10-*H*_B), 3.43 (dd, 1H, $J = 9.8, 6.4$ Hz, 13-*H*_A), 3.54 (dd, 1H, $J = 9.7, 5.4$ Hz, 13-*H*_B), 6.50 (dd, 1H, $J = 7.9, 1.1$ Hz, 3'-*H*), 7.09 (d, 1H, $J = 10.6$ Hz, 4-*H*), 7.10 (d, 1H, $J = 0.8$ Hz, 8-*H*), 7.24 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz, 3-*H*), 7.34 (s, 1H, 6-*H*), 10.21 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz, 4'-*H*).

Experimenteller Teil

^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3): δ = -5.1 (2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 16.9 (C1'), 17.0 (C14), 18.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 21.4 (3C, C10, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 26.2 (6C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 27.2 (6C, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 34.7 (C12), 36.3 (C11), 68.6 (C13), 102.7 (C6), 104.4 (C4), 110.3 (C8), 114.0 (C9a), 116.4 (C9b), 125.8 (C2), 127.8 (C2'), 129.8 (C3), 140.8 (C1'), 148.4 (C1), 150.7 (C9), 155.7 (C4a), 156.9 (C5a), 157.5 (C7), 191.3 (C4').

IR: (KBr): 2933 (s), 2859 (s), 1671 (s), 1601 (m), 1585 (m), 1503 (m), 1471 (m), 1387 (w), 1337 (w), 1300 (w), 1258 (m), 1125 (m), 1079 (s), 1037 (m), 942 (w), 832 (s), 800 (m), 776 (m), 662 (m), 606 (w), 459 (w), 424 (w), 412 (s).

OR: (c 0.22, CHCl_3 , 21 °C) $[\alpha]_{\text{D}} = 34.4$, $[\alpha]_{578} = 35.1$, $[\alpha]_{546} = 37.2$, $[\alpha]_{436} = 55.4$.

HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{O}_5\text{Si}_2\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}^+]$: 631.3248, found: 631.3248.

Analytical data for the (*Z*)-isomer **113**:

TLC: $R_f = 0.63$ (*n*-hexane/MTBE, 3:1).

^1H -NMR: (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.04 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 0.89 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 0.99 (d, 3H, $J = 6.4$ Hz, 14-*H*), 1.11 (s, 18H, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 1.35-1.52 (m, 1H, 11-*H*_A), 1.66-1.81 (m, 2H, 11-*H*_B, 12-*H*), 2.64 (d, 3H, $J = 0.9$ Hz, 1'-*H*), 2.67-2.75 (m, 1H, 10-*H*_A), 2.80-2.90 (m, 1H, 10-*H*_B), 3.43 (dd, 1H, $J = 9.8, 6.4$ Hz, 13-*H*_A), 3.54 (dd, 1H, $J = 9.7, 5.4$ Hz, 13-*H*_B), 6.50 (dd, 1H, $J = 7.9, 1.1$ Hz, 3'-*H*), 7.09 (d, 1H, $J = 10.6$ Hz, 4-*H*), 7.10 (d, 1H, $J = 0.8$ Hz, 8-*H*), 7.24 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz, 3-*H*), 7.34 (s, 1H, 6-*H*), 9.55 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz, 4'-*H*).

NaHMDS (2 M in THF, 54 μ L, 11 μ mol) was added dropwise to a solution of sulfone **114** (27 mg, 55 μ mol) in DME (2.0 mL) and THF (1.0 mL) at -78 °C and the solution was stirred for 30 min. Aldehyde **62** (19 mg, 31 μ mol) in DME (2.0 mL) was added dropwise to the resulting mixture was stirred for 3 h at -78 °C. The reaction mixture was warmed to r.t. and aq. phosphatebuffer (pH=7, 2 M, 5 mL) was added and the mixture was extracted with MTBE (3 x 5 mL). The combined organic layers were washed with brine (5 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 99:1). Dibenzofuran **115** (21 mg, 23 μ mol, 77%) was obtained as a pale yellow oil (dr: 24:1).

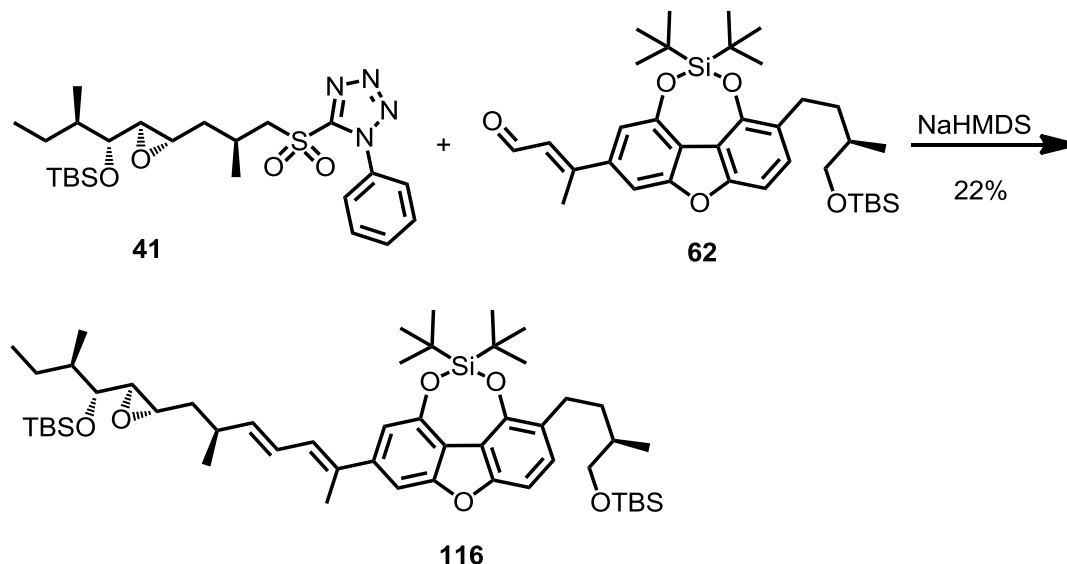
TLC: R_f = 0.85 (*n*-hexane/MTBE, 9:1).

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃) δ = 0.04/0.07 (s, 6H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.07 (s, 6H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.81-0.99 (m, 15H, 12'-H, 15'-H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.99 (s, 9H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.99 (d, 3H, J = 6.6 Hz, 14-H), 1.07 (d, 3H, J = 6.7 Hz, 14'-H), 1.29-1.34 (m, 2H, 11'-H), 1.43-1.51 (m, 2H, 11-H), 1.68-1.79 (m, 2H, 10'-H, 12-H), 2.05-2.15 (m, 2H, 6-H), 2.21 (s, 3H, 13'-H), 2.37 (q, 1H, J = 6.5 Hz, 5'-H), 2.69 (dtd, 1H, J = 5.6, 5.1, 2.2 Hz, 10-H_A), 2.84 (dtd, 1H, J = 5.5, 5.0, 2.4 Hz, 10-H_B), 3.42 (dd, 1H, J = 9.7, 6.6 Hz, 13-H_A), 3.55 (dd, 1H, J = 9.8, 5.4 Hz, 13-H_B), 3.89 (pt, 1H, J = 6.2 Hz, 9'-H), 5.38-5.42 (m, 1H, 8'-H), 5.48-5.55 (m, 1H, 7'-H), 5.80 (dd, 1H, J = 14.9, 7.9 Hz, 4'-H), 6.42 (dd, 1H, J = 14.8, 10.9 Hz, 3'-H), 6.53 (d, 1H, J = 10.8 Hz, 2'-H), 6.99 (d, 1H, J = 1.1 Hz, 8-H), 7.04 (d, 1H, J = 8.4 Hz, 3-H), 7.16 (d, 1H, J = 8.2 Hz, 4-H), 7.19 (d, 1H, J = 1.2 Hz, 6-H).

Experimenteller Teil

- ^{13}C -NMR:** (125 MHz, CDCl_3): δ = -5.2 (2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), -3.9 (2C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 11.9 (C15'), 14.7 (C12'), 16.4 (C13'), 17.0 (C14), 18.4 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 18.6 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 20.3 (C14'), 21.5 (C10), 25.3 (C11'), 26.1 (2C, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 27.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 27.7 ($\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 34.7 (C11), 36.2 (C12), 37.7 (C5'), 40.1 (C6'), 41.1 (C10'), 68.6 (C13), 77.5 (C9'), 101.7 (C6), 104.1 (C4), 109.5 (C8), 113.3 (C9a), 114.4 (C9b), 125.3 (C2), 125.6 (C3'), 128.2 (C2'), 128.5 (C7'), 129.3 (C3), 133.4 (C8'), 133.9 (C7), 141.8 (C4'), 144.2 (C1'), 148.0 (C1), 150.3 (C9), 155.2 (C4a), 157.0 (C5a).
- IR:** (film): 2958 (s), 2931 (s), 2859 (m), 1743 (w), 1601 (m), 1503 (w), 1472 (m), 1411 (m), 1385 (w), 1338 (w), 1258 (s), 1075 (s), 1037 (m), 970 (w), 939 (w), 913 (w), 835 (s), 799 (s), 776 (s), 661 (m), 607 (w), 535 (w), 438 (w), 411 (m).
- OR:** (c 0.30, CHCl_3 , 21°C , $[\alpha]_{\text{D}} = 4.7$, $[\alpha]_{578} = 5.3$, $[\alpha]_{546} = 8.0$, $[\alpha]_{436} = 29.3$.
- HRMS (ESI):** m/z calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{86}\text{O}_5\text{Si}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}^+]$: 897.5681, found: 897.5679.

(5'*R*,7'*S*,8'*S*,9'*R*,10'*R*,12*R*)-(1'*E*,3'*E*)-2,9-Bis(*tert*-butylsiloxy)-13,9'-di(*tert*-butyl-dimethylsiloxy)-2-(12-methyl-butyl)-7-(1',5',10'-trimethyl-1',3'-dienyl-7',8'-oxyranyl-tidecanyl)-dibenzofuran (116)



aldehyde 62	25 mg	41 μmol	1.00 eq
sulfone 41	27 mg	53 μmol	1.30 eq
NaHMDS (2 M in THF)	33 μL	66 μmol	1.60 eq

NaHMDS (2 M in THF, 33 μL , 66 μmol) was added dropwise to a solution of sulfone **41** (27 mg, 53 μmol) in DME (2.0 mL) and THF (0.5 mL) at -78°C and the solution was stirred for 15 min. Aldehyde **62** (25 mg, 41 μmol) in DME (2.0 mL) was added dropwise to the resulting mixture was stirred for 3 h at -78°C . The reaction mixture was warmed to r.t. and aq. phosphatebuffer (pH=7, 2 M, 5 mL) was added. The solution was extracted with MTBE (3 x 5 mL). The combined organic layers were washed with brine (5 mL), dried over Na_2SO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ Et_2O , 99:1). Dibenzofuran **116** was obtained as a crude product. Further purification by preparative normal layer HPLC (Dynamax Si 60, *n*-hexane, (0.4 mL/min), UV (230 nm), $t_R=9.19$ min). Dibenzofuran **116** (8 mg, 0.009 mmol, 22%) was obtained as a pale yellow oil (dr: 5.3:1).

TLC: $R_f = 0.81$ (*n*-hexane/MTBE, 9:1).

Experimenteller Teil

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃) δ = 0.03 (s, 6H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.04 (s, 6H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.84-0.89 (m, 24H, 12'-H, 15'-H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.99 (d, 3H, *J* = 6.4 Hz, 14-H), 1.08-1.14 (m, 21H, 14'-H, Si(C(CH₃)₃)₂), 1.231.29-1.53 (m, 2H, 11'-H), 1.39-1.43 (m, 2H, 11-H), 1.53-1.62 (m, 1H, 6'-H_A). 1.69-1.81 (m, 3H, 6'-H_B, 10'-H, 12-H), 2.22 (s, 3H, 13'-CH₃), 2.57 (q, 1H, *J* = 7.2 Hz, 5'-H), 2.54-2.60 (m, 1H, 10-H_A), 2.71 (dd, 1H, *J* = 4.6, 2.3 Hz, 8'-H), 2.81-2.94 (m, 2H, 7'-H, 10-H_B), 3.42 (dd, 1H, *J* = 9.6, 6.6 Hz, 13-H_A), 3.51 (pt, 1H, *J* = 4.0 Hz, 9'-H), 3.55 (dd, 1H, *J* = 9.6, 5.3 Hz, 13-H_B), 5.78 (dd, 1H, *J* = 13.9, 8.3 Hz, 4'-H), 6.47-6.57 (m, 2H, 2'-H, 3'-H), 7.00 (d, 1H, *J* = 1.1 Hz, 8-H), 7.04 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz, 3-H), 7.17 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz, 4-H), 7.19 (d, 1H, *J* = 0.9 Hz, 6-H).

¹³C-NMR: (125 MHz, CDCl₃): δ = -5.2 (2C, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), -3.9 (2C, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 12.2 (C15'), 15.2 (C12'), 16.9 (C13'), 16.0 (C14), 18.4 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 18.5 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 21.3 (C14'), 21.5 (C10), 24.5 (C11'), 26.0 (Si(C(CH₃)₃)₂), 26.1 (Si(C(CH₃)₃)₂), 27.2 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 27.7 (Si(C(CH₃)₃)₂), 34.7 (C11), 35.8 (C5'), 36.2 (C12), 39.6 (C6'), 40.1 (C10'), 54.9 (C8'), 59.4 (C7'), 68.6 (C13), 74.8 (C9'), 101.7 (C6), 104.1 (C4), 105.5 (C9a), 109.5 (C8), 114.6 (C9b), 125.3 (C2), 126.4 (C3'), 127.9 (C2'), 128.5 (C3), 134.4 (C7), 140.7 (C4'), 144.1 (C1'), 148.0 (C1), 150.3 (C9), 155.2 (C4a), 157.0 (C5a).

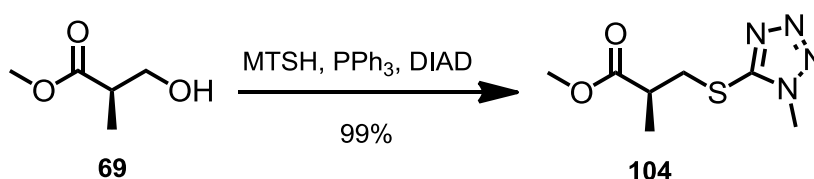
IR: (film): 2957 (s), 2930 (s), 2858 (m), 1608 (w), 1502 (m), 1471 (w), 1411 (m), 1384 (w), 1337 (w), 1255 (m), 1076 (s), 1037 (m), 966 (w), 938 (w), 914 (w), 835 (s), 799 (m), 776 (w), 661 (m), 606 (w), 534 (w), 461 (w), 420 (m).

OR: (c 0.40, CHCl₃, □23 °C) [α]_D = 50.0, [α]₅₇₈ = 51.1, [α]₅₄₆ = 59.8, [α]₄₃₆ = 121.8.

HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{52}H_{86}O_6Si_3Na$ $[M + Na^+]$: 913.5624, found: 913.5632.

5.1.5 Synthese der verkürzten C2-Seitenkette des Sulfons 65

(2S)-2-Methyl-3-(1'-methyl-1H-tetrazole-5'-yl-thio)-methylpropanoate (**104**)



(2R)-3-Hydroxy isobutyrate (69)	5.00 g	42.3 mmol	1.00 eq
MTSH	5.89 g	50.8 mmol	1.20 eq
PPh ₃	13.3 g	50.8 mmol	1.20 eq
DIAD	10.1 mL	50.8 mmol	1.20 eq

(2R)-3-Hydroxy isobutyrate (**69**) (5.00 g, 42.3 mmol) was dissolved in THF (250 mL), MTSH (5.89 g, 50.8 mmol), PPh₃ (13.3 g, 50.8 mmol) and DIAD (10.1 mL, 50.8 mmol) were added at 0 °C and the reaction mixture was stirred at r.t. for 18 h. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient, *n*-pentane/Et₂O, 5:1 - 3:1) Ester **104** (9.15 g, 42.3 mmol, 99%) was obtained as a colourless oil.

TLC: R_f = 0.08 (*n*-hexane/MTBE, 1:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.29 (d, 3H, J = 7.2 Hz, 2-CH₃), 3.99 (s, 1H, J = 7.1 Hz, 2-H), 3.47 (d, 1H, J = 7.2 Hz, 1-H), 3.66 (s, 3H, C(O)OCH₃), 3.87 (s, 1H, N-CH₃).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 16.9 (2-CH₃), 33.4 (C2), 35.8 (C3), 39.8 (N-CH₃), 52.1 (C(O)OCH₃), 154.1 (C5'), 174.8 (C1).

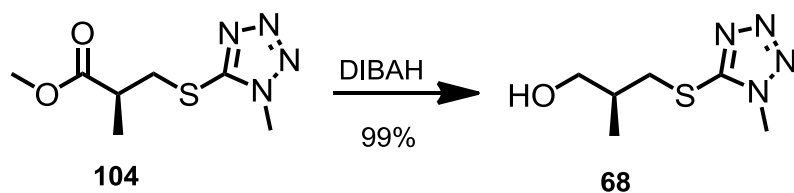
Experimenteller Teil

IR: (film): 2980 (w), 2954 (w), 2881 (w), 1735 (s), 1460 (m), 1436 (m), 1410 (m), 1390 (m), 1358 (w), 1305 (w), 1280 (m), 1223 (s), 1171 (s), 1124 (m), 1075 (w), 1043 (w), 983 (w), 915 (w), 862 (w), 826 (w), 759 (w), 701 (m), 491 (w), 421 (w), 410 (w).

OR: (c 1.16, CHCl₃, 22 °C) [α]_D = 19.3, [α]₅₇₈ = 16.1, [α]₅₄₆ = 6.4, [α]₄₃₆ = -52.6, [α]₃₆₅ = -128.7.

HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₇H₁₂N₄O₂SNa [M + Na⁺]:239.0573, found: 239.0574.

(2S)-(3-Hydroxy-2-methyl-propyl-thio)-1'-methyl-1*H*-5'-yl-tetrazole (**68**)



ester 104	9.15 g	42.3 mmol	1.00 eq
DIBAH (1.1 M in cyclohexane)	92.3 mL	102 mmol	2.40 eq

Ester **104** (9.15 g, 42.3 mmol) was dissolved in THF (300 mL) and DIBAH (1.1 M in cyclohexane, 92.3 mL, 102 mmol) was added at -78 °C. The solution was stirred for 1 h at -78 °C and warmed to 0 °C. After conversion of the starting material the reaction mixture was poured into aq. K₂Na-tartrate (1 M, 50 mL) and the turbid solution was stirred until two clear layers were obtained. The aqueous layer was extracted with MTBE (3 x 50 mL). The combined organic layers were washed with brine (30 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 1:3) Alcohol **68** (7.90 g, 42.3 mmol, 99%) was obtained as a pale yellow oil.

TLC: R_f = 0.17 (*n*-hexane/MTBE, 1:4).

Experimenteller Teil

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.03 (d, 3H, *J* = 7.0 Hz, 2-CH₃), 2.08-2.22 (m, 1H, 2-H), 3.41-3.43 (m, 3H, 1-H, OH), 3.58-3.67 (m, 1H, 3-H_A), 3.83-3.87 (m, 1H, 3-H_B), 3.91 (d, 3H, *J* = 0.6 Hz, N-CH₃).

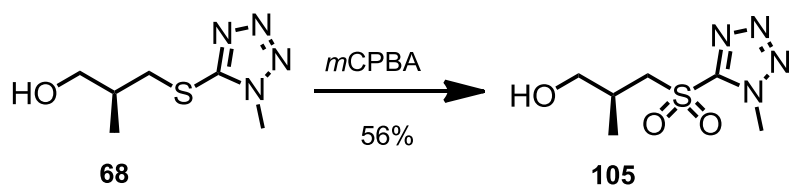
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 15.9 (2-CH₃), 33.6 (C2), 36.5 (C3), 36.9 (N-CH₃), 64.5 (C1), 155.6 (C5').

IR: (film): 3414 (br, m), 2961 (m), 2932 (m), 2875 (m), 1462 (s), 1409 (s), 1391 (s), 1337 (w), 1280 (m), 1229 (w), 1173 (s), 1134 (w), 1096 (w), 1039 (s), 986 (m), 941 (w), 856 (w), 813 (w), 700 (s), 591 (w), 494 (w), 473 (w), 433 (w), 413 (m).

OR: (c 0.97, CHCl₃, 20 °C) [α]_D = -9.3, [α]₅₇₈ = -9.7, [α]₅₄₆ = -11.4, [α]₄₃₆ = -22.5, [α]₃₆₅ = -40.0.

HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₆H₁₂N₄OSNa [M + Na⁺]: 211.0624, found: 211.0625.

(2S)-(3-Hydroxy-2-methyl-propyl)-sulfonyl-1'-methyl-1*H*-5'-yl-tetrazole (105)



alcohol 68	3.52 g	18.7 mmol	1.00 eq
<i>m</i> CPBA (70-75 wt. %)	11.3 g	65.5 mmol	3.50 eq

Alcohol **68** (3.52 g, 18.7 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (210 ml) at 0 °C. NaHCO₃ (7.86 g, 93.5 mmol) and *m*CPBA (11.3 g, 65.5 mmol) were added and the suspension was stirred at r.t. for 24 h. The reaction was poured into a mixture of sat. aq. NaHCO₃ (30 mL) and sat. aq. Na₂S₂O₃ (30 mL). The mixture stirred until two clear layers were obtained. The layers were separated and the aqueous layer was

extracted with MTBE (3 x 30 mL). The combined organic layers were washed with brine (30 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 1:2 - 1:4). Tetrazole **105** (2.31 g, 10.5 mmol, 56%) was obtained as a colourless oil.

TLC: $R_f = 0.54$ (*n*-hexane/MTBE, 1:5).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 1.21$ (d, 3H, $J = 7.0$ Hz, 2-CH₃), 2.00 (s, 1H, OH), 2.54 (s, 1H, $J = 6.1$ Hz, 2-H), 3.50-3.55 (m, 2H, 1-H), 3.79 (dd, 1H, $J = 11.0, 4.5$ Hz, 3-H_A), 4.04 (dd, 1H, $J = 14.9, 5.7$ Hz, 3-H_B), 4.36 (s, 3H, N-CH₃).

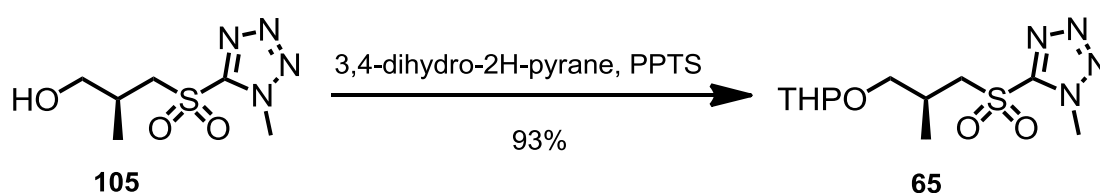
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 17.0$ (2-CH₃), 31.6 (N-CH₃), 36.2 (C2), 58.8 (C1), 65.8 (C3), 154.0 (C5').

IR: (film): 3424 (br, m), 2970 (m), 2936 (m), 2883 (m), 1712 (w), 1630 (w), 1460 (m), 1404 (m), 1337 (s), 1270 (w), 1191 (m), 1146 (s), 1070 (w), 1041 (m), 991 (w), 927 (w), 866 (w), 832 (w), 771 (m), 691 (m), 630 (s), 555 (m), 528 (m), 459 (w), 408 (w).

OR: (c 1.17, CHCl₃, 22 °C) $[\alpha]_D = -19.7$, $[\alpha]_{578} = -19.4$, $[\alpha]_{546} = -17.4$, $[\alpha]_{436} = -7.4$, $[\alpha]_{365} = 5.00$.

HRMS (ESI): m/z calcd for C₆H₁₂N₄O₃SNa [M + Na⁺]: 243.0522, found: 243.0524.

(2S)-[2-Methylpropyl-3-(tetrahydro-2H-pyran-2''-yl-oxy)]-sulfonyl-1'-methyl-1H-5'-yl-tetrazole (65)



Experimenteller Teil

tetrazole 105	0.59 g	2.65 mmol	1.00 eq
3,4-dihydro-2 <i>H</i> -pyrane	0.30 mL	3.13 mmol	1.20 eq
PPTS	68 mg	0.27 mmol	0.10 eq

Tetrazole **105** (0.59 g, 2.65 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (28 ml) 3,4-dihydro-2*H*-pyrane (0.30 mL, 3.13 mmol) and PPTS (68 mg, 0.27 mmol) were added. The resulting reaction mixture was stirred at r.t. for 18 h. The reaction mixture was poured into sat. aq. NaHCO₃ (10 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 15 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL), dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 9:1 - 3:1) Sulfone **65** (0.75 g, 2.45 mmol, 93%) was obtained as a colourless oil.

TLC: R_f = 0.40 (*n*-hexane/MTBE, 1:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.21/1.23 (2d, 3H, *J* = 2.3, 2.1 Hz, 2-CH₃), 1.45-1.85 (m, 6H, THP-*H*), 2.51-2.67 (m, 1H, 2-*H*), 3.29 (dd, 0.5 H, *J* = 9.8, 6.6 Hz, THP-*H*), 3.47-3.66 (m, 3H, 1-*H*, THP-*H*), 3.76-3.84 (m, 0.5 H, THP-*H*), 3.81 (dd, 1H, *J* = 9.8, 4.9 Hz, 3-*H*_A), 4.00 (s, 1H, *J* = 4.9 Hz, 3-*H*_B), 4.36 (s, 3H, N-CH₃), 4.53-4.58 (m, 1H, THP-*H*).

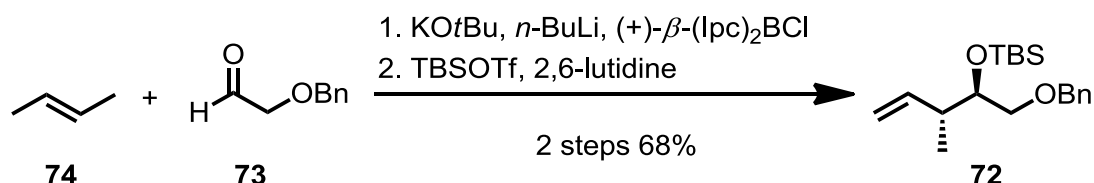
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 17.2, 17.3 (2-CH₃), 19.6 (C-THP), 25.4/25.5 (C-THP), 29.3/29.6 (C-THP), 30.6 (N-CH₃), 36.2 (C2), 58.0/59.2 (C1), 62.6/62.7 (C-THP), 70.2/70.8 (C3), 98.9/99.5 (CTHP), 160.3 (C5').

IR: (film): 2942 (s), 2872 (m), 1684 (w), 1456 (m), 1405 (w), 1384 (m), 1341 (s), 1262 (w), 1201 (m), 1186 (m), 1145 (s), 1076 (s), 1034 (s), 973 (m), 904 (m), 870 (m), 835 (w), 815 (w), 771 (m), 690 (m), 634 (s), 555 (s), 526 (m).

HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{11}H_{20}N_4O_4SNa$ [$M + Na^+$]: 327.1097, found: 327.1116.

5.1.6 Synthese der C7-Seitenkette von Fulcinerosid (1)

(3*R*,4*R*)-5-Benzyloxy-3-methyl-4-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-1-pentene (72)



Benzyloxyacetaldehyde (73)	2.00 g	13.3 mmol	1.00 eq
KOtBu	1.94 g	17.3 mmol	1.30 eq
(<i>E</i>)-2-Butene (74)	2.50 mL	26.7 mmol	2.00 eq
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in <i>n</i> -hexane)	7.00 mL	17.3 mmol	1.30 eq
(+)- β -(lpc) ₂ BCl	5.56 g	17.3 mmol	1.30 eq
BF ₃ x Et ₂ O	2.10 mL	18.7 mmol	1.40 eq
2,6-lutidine	7.80 mL	66.7 mmol	5.00 eq
TBSOTf	7.10 mL	30.7 mmol	2.30 eq

KOtBu (1.94 g, 17.30 mmol) was dissolved in THF (15 mL) and the solution was cooled to -78 °C. (*E*)-2-Butene (**74**) (2.50 mL, 26.7 mmol), condensed into a graduated cylinder, was added. *n*-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 7.00 mL, 17.3 mmol) was added dropwise over several minutes. The reaction solution changed its colour to orange and was warmed to -50 °C and stirred for 10 min (an internal digital thermometer was used to monitor the reaction temperature). The reaction was cooled to -78 °C and a solution of (+)- β -(lpc)₂BCl (5.56 g, 17.3 mmol) in Et₂O (20 mL) was added over 1 h. The reaction was stirred at -78 °C for 1 h and BF₃ x Et₂O (2.10 mL, 18.7 mmol) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 30 min at -78 °C. Benzyloxyacetaldehyde (**73**) (2.00 g, 13.3 mmol) in Et₂O (15 mL) was added at -90 °C over 90 min. The reaction temperature was monitored during the addition so that the internal temperature did not rise above -70 °C. The reaction was stirred additional 3 h at -78 °C and was warmed to r.t. over night. NaOH (3 M, 10 mL) was slowly added followed by H₂O₂ (30 wt. % in water, 7 mL). The reaction

was stirred 1 h at r.t.. The solution was refluxed at 60 °C for 2 h. The reaction was cooled to r.t. and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with Et₂O (3 x 25 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aq. NaHCO₃ (10 mL), brine (10 mL) successively and dried over Na₂SO₄. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 5:1). Alcohol **118** and isopinocampheol were obtained as an inseparable colourless oil.

The colourless oil was dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL) and 2,6-lutidine (7.80 mL, 66.7 mmol) was added. The solution was cooled to 0 °C and TBSOTf (7.10 mL, 30.7 mmol) was added. The reaction was stirred at r.t. over night. The solution was diluted with water (20 mL) and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (4 x 25 mL). The organic layer was washed with brine (10 mL) and dried over Na₂SO₄. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O 999:1 – 98:2). Olefine **72** (2.91 g, 9.09 mmol, 68%) was obtained as colourless oil.

TLC: R_f = 0.75 (*n*-hexane/MTBE, 9:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = -0.03 (s, 3H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.01 (s, 3H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.82 (s, 9H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.96 (d, 3H, *J* = 6.8 Hz, 3-CH₃), 2.35 (dd, 1H, *J* = 7.6, 3.0 Hz, 3-*H*), 3.30 (dd, 2H, *J* = 6.2, 5.9 Hz, 5-*H*), 3.68 (s, 1H, *J* = 3.1 Hz, 4-*H*), 4.42 (d, 2H, *J* = 2.3 Hz, Bn-CH₂), 4.90-4.95 (m, 2H, 1-*H*), 5.69-5.82 (m, 1H, 2-*H*), 7.20-7.28 (m, 5H, Ph-*H*).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = -4.7 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), -4.0 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 17.1 (3-CH₃), 18.4 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 26.1 (3C, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 41.8 (C3), 73.4 (C5), 73.4 (Bn-CH₂O), 74.9 (C4), 114.9 (C1), 127.6 (Ph-C_{para}), 127.8 (2C, Ph-C_{ortho}), 128.4 (2C, Ph-C_{meta}), 138.6 (Ph-C_{ipso}), 140.3 (C2).

IR: (film): 3068 (w), 3031 (w), 2957 (s), 2929 (s), 2857 (s), 1640 (w), 1496 (w), 1472 (m), 1462 (m), 1421 (w), 1387 (w), 1361 (m),

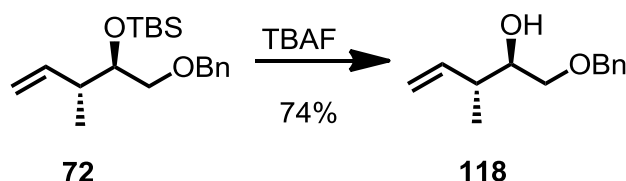
Experimenteller Teil

1253 (m), 1206 (s), 1118 (s), 1039 (m), 1005 (w), 956 (w), 914 (w), 837 (s), 776 (s), 734 (m), 697 (m), 612 (w).

OR: (c 1.02, CHCl₃, 22 °C) $[\alpha]_D = 2.6$, $[\alpha]_{578} = 2.7$, $[\alpha]_{546} = 3.1$, $[\alpha]_{436} = 4.9$, $[\alpha]_{365} = 7.4$.

HRMS (ESI): m/z calcd for C₁₉H₃₂O₂SiNa [M + Na⁺]: 343.2064, found: 343.2059.

(2*R*,2'*R*,3'*R*)-1-(Benzyloxy)-3-methylpent-4-ene-2-ol (**118**)



olefine 72	0.45 g	1.38 mmol	1.00 eq
TBAF	0.87 g	2.77 mmol	2.00 eq

Olefine **72** (0.45 g, 1.38 mmol) was dissolved in THF (10 mL) and TBAF (0.87 g, 2.77 mmol) was added. The mixture was stirred at r.t. for 24 h. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 9:1). Alcohol **118** (0.21 g, 1.00 mmol, 74%) was obtained as a colourless oil.

TLC: $R_f = 0.58$ (*n*-hexane/MTBE, 1:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 0.96 (d, 3H, $J = 7.0$ Hz, 3-CH₃), 2.22-2.33 (m, 2H, 3-*H*, OH), 3.34 (dd, 1H, $J = 9.4, 7.6$ Hz, 1-*H*_A), 3.46 (dd, 1H, $J = 9.6, 3.2$, Hz, 1-*H*_B), 3.57-3.62 (m, 1H, 2-*H*), 4.47 (s, 2H, Bn-CH₂O), 4.97-5.03 (m, 2H, 5-*H*), 5.75 (dt, 1H, $J = 17.8, 1.9$ Hz, 2-*H*), 7.18-7.30 (m, 5H, Ph-*H*).

Experimenteller Teil

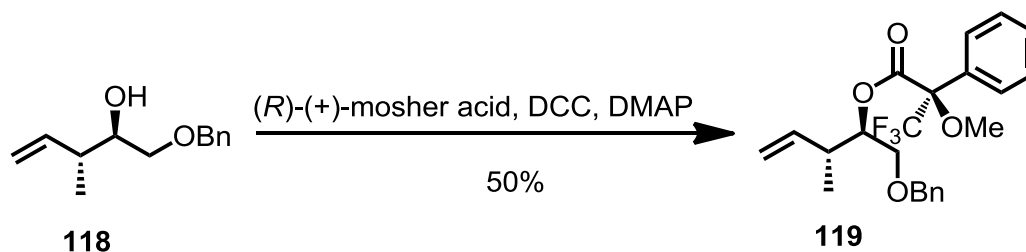
^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3): δ = 16.3 (3- CH_3), 40.9 (C3), 72.6 (Bn- CH_2), 73.5 (C1), 73.6 (C2), 115.6 (C5), 127.8 (2C, Ph- C_{ortho}), 127.8 (Ph- C_{para}), 128.5 (2C, Ph- C_{meta}), 138.1 (Ph- C_{ipso}), 140.2 (C4).

IR: (film): 3458 (br, m), 3067 (w), 3031 (w), 2965 (m), 2905 (s), 2868 (s), 1828 (w), 1639 (w), 1497 (w), 1454 (m), 1418 (w), 1368 (w), 1336 (w), 1251 (w), 1207 (w), 1100 (s), 1028 (m), 1001 (m), 915 (m), 833 (w), 737 (s), 698 (s), 611 (w), 529 (w), 425 (w).

OR: (c 1.01, CHCl_3 , 22 °C) $[\alpha]_D = 4.5$, $[\alpha]_{578} = 4.9$, $[\alpha]_{546} = 5.8$, $[\alpha]_{436} = 12.3$, $[\alpha]_{365} = 23.7$.

HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}^+]$: 229.1199, found: 229.1197.

(2*R*,2'*R*,3'*R*)-1'-(Benzyloxy)-3'-methylpent-4'-ene-2'-yl)-2-(3,3,3-trifluoro)-2-methoxy-2-phenylpropionate (119)



alcohol 118	20 mg	0.10 mmol	1.00 eq
(<i>R</i>)-(+)-mosher acid	20 mg	0.10 mmol	1.02 eq
DCC	30 mg	0.15 mmol	1.50 eq
DMAP	2.0 mg	0.02 mmol	0.17 eq

To alcohol **118** (20 mg, 0.10 mmol) dissolved in toluene (3 mL) was added DMAP (2.0 mg, 0.02 mmol) and DCC (30 mg, 0.15 mmol) followed by (*R*)-(+)-mosher acid (20 mg, 0.10 mmol) and the mixture was stirred at r.t. for 2 d. The residue was filtered through Celite and washed with toluene (5 mL). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by flash column chromatography on silica

Experimenteller Teil

(gradient: *n*-pentane/Et₂O, 29:1 – 19:1) Ester **119** (21 mg, 0.05 mmol, 50%) was obtained as a colorless oil.

TLC: $R_f = 0.50$ (*n*-hexane/MTBE 5:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 0.93$ (d, 3H, $J = 7.0$ Hz, 3'-CH₃), 2.52 (s, 1H, $J = 7.0$ Hz, 3'-H), 3.50 (s, 3H, OCH₃), 3.53-3.62 (m, 2H, 1'-H), 4.43-4.53 (m, 1H, 2'-H), 4.92 (s, 2H, Bn-CH₂O), 4.97 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz, 5'-H), 5.28-5.33 (m, 1H, 5'-H_B), 5.53-5.66 (m, 1H, 4'-H), 7.20-7.32 (m, 8H, Ph-H), 7.53-7.56 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz, Ph-H).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 16.2$ (3'-CH₃), 39.4 (C3'), 55.6 (OCH₃), 69.9 (C1'), 73.3 (Bn-CH₂), 77.9 (C2'), 84.7 (C2), 116.5 (C5), 125.5 (C3), 127.7 (2C, Ph-C_{ortho}'), 127.9 (Ph-C_{para}'), 127.9 (Ph-C_{para}'), 128.4 (2C, Ph-C_{ortho}'), 128.6 (2C, Ph-C_{meta}'), 129.6 (2C, Ph-C_{meta}'), 132.6 (Ph-C_{ipso}'), 137.9 (Ph-C_{ipso}'), 138.2 (C4'), 166.4 (C1).

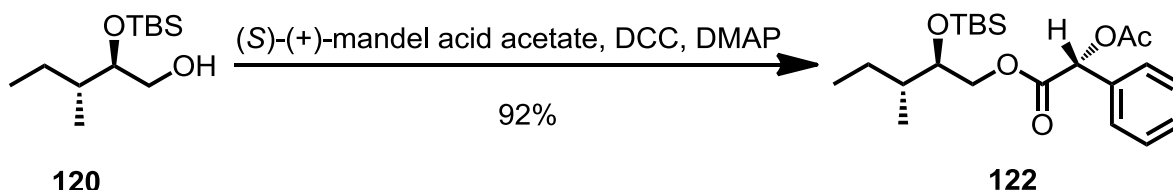
¹⁹F-NMR: (282 MHz, CDCl₃): $\delta = -72.2$ (CF₃), -72.6 (CF₃ of the enantiomers); -72.7, 72.8 (CF₃ of the diastereomers).

IR: (film): 3067 (w), 3032 (w), 2974 (m), 2870 (m), 1961 (w), 1751 (s), 1642 (w), 1496 (w), 1454 (m), 1421 (m), 1371 (m), 1270 (s), 1173 (s), 1122 (s), 1022 (s), 923 (m), 859 (w), 832 (w), 721 (s), 699 (s), 646 (w), 612 (w), 507 (w).

OR: (c 0.99, CHCl₃, 18 °C) $[\alpha]_D = 6.4$, $[\alpha]_{578} = 6.7$, $[\alpha]_{546} = 7.8$, $[\alpha]_{436} = 13.9$, $[\alpha]_{365} = 23.0$.

HRMS (ESI): m/z calcd for C₂₃H₂₅F₃O₄Na [M + Na⁺]: 445.1597, found: 445.1590.

(2*R*,2'*R*,3*R*)-2-((*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3-methylpentyl)-2'-acetoxy-2'-phenylacetate (122**)**



alcohol 120	50 mg	0.22 mmol	1.00 eq
(S)-(+)-mandel acid acetate	2 mg	0.32 mmol	1.50 eq
DCC	67 mg	0.32 mmol	1.50 eq
DMAP	5 mg	0.004 mmol	0.02 eq

Alcohol **120** (50 mg, 0.22 mmol) was dissolved in toluene (4 mL) and DMAP (5 mg, 0.004 mmol), DCC (67 mg, 0.32 mmol) and (S)-(+)-mandel acid acetate (62 mg, 0.32 mmol) were added. The mixture was stirred at r.t. for 24 h. The residue was filtered through Celite and was washed with toluene (10 mL). The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 19:1). Ester **122** (83 mg, 0.2 mmol, 92%) was obtained as a colourless oil.

TLC: $R_f = 0.48$ (*n*-hexane/MTBE, 9:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = -0.02 (s, 3H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.01 (s, 3H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.75-0.85 (m, 15H, 3-CH₃, 5-*H*, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.99-1.14 (m, 1H, 4-*H_A*), 1.19-1.50 (m, 2H, 3-*H*, 4-*H_B*), 2.19 (s, 3H, COOCH₃), 3.62-3.73 (m, 1H, 2-*H*), 4.03 (dd, 1H, $J = 11.2, 4.4$ Hz, 1-*H_A*), 4.10 (dd, 1H, $J = 11.1, 6.2$ Hz, 1-*H_B*), 5.93 (s, 1H, 2'-*H*), 7.36-7.39 (m, 3H, Ph-*H_{meta}*, Ph-*H_{para}*), 7.42-7.48 (m, 2H, Ph-*H_{ortho}*).

Experimenteller Teil

stirred at r.t. for 12 h. The solution was cooled to 0 °C and sat. aq. NaHCO₃ (10 mL) was added. EtOH was evaporated and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 10 mL). The organic layer was dried over Na₂SO₄. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 9:1 – 3:1). Alcohol **123** (0.22 g, 0.76 mmol, 60%) was obtained as a colourless oil.

TLC: $R_f = 0.31$ (*n*-hexane/MTBE, 3:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 0.84$ -0.89 (m, 6H, 3-CH₃, 5-*H*), 1.08-1.23 (m, 1H, 4-*H_A*), 1.40-1.57 (m, 2H, 3-*H*, 4-*H_B*), 1.92 (bs, 1H, OH), 2.21 (s, 3H, COOCH₃), 3.59 (t, 1H, $J = 5.9$ Hz, 2-*H*), 4.12 (dd, 1H, $J = 11.3, 7.7$ Hz, 1-*H_A*), 4.26 (dd, 1H, $J = 11.3, 3.0$ Hz, 1-*H_B*), 5.92 (s, 1H, 2'-*H*), 7.39-7.41 (m, 3H, Ph-*H_{meta}*, Ph-*H_{para}*), 7.47-7.50 (m, 2H, Ph-*H_{ortho}*).

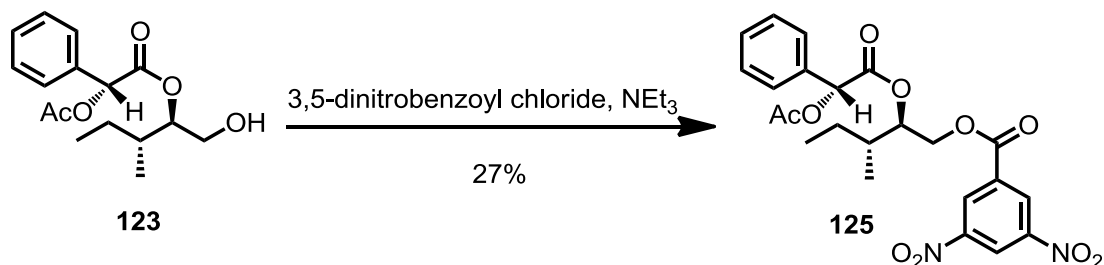
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 11.4$ (C5), 14.8 (3-CH₃), 20.9 (COOCH₃), 24.9 (C4), 37.8 (C3), 68.3 (C1), 73.4 (C2), 74.8 (C2'), 127.7 (2C, Ph-C_{ortho}), 129.0 (2C, Ph-C_{meta}), 129.6 (Ph-C_{para}), 137.4 (Ph-C_{ipso}), 169.2 (COOCH₃), 171.1 (C1').

IR: (KBr): 3507 (br, w), 3066 (w), 3035 (w), 2964 (m), 2934 (w), 2877 (w), 1745 (s), 1497 (w), 1456 (m), 1374 (m), 1332 (w), 1233 (s), 1210 (m), 1179 (m), 1083 (m), 1056 (m), 1004 (w), 974 (w), 927 (w), 876 (w), 737 (m), 697 (m), 655 (w), 604 (w), 522 (w), 430 (w).

OR: (c 0.30, CHCl₃, 24 °C) $[\alpha]_D = 202.3$, $[\alpha]_{578} = 209.7$, $[\alpha]_{546} = 232.0$.

HRMS (ESI): m/z calcd for C₁₆H₂₂O₅Na [M + Na⁺]: 317.1359, found: 317.1354.

(2*R*,2'*R*,3*R*)-2-(2'-Acetoxy-2'-phenylacetoxy)-3-methylpentyl-3'',5''-dinitrobenzoate (125)



alkohol 123	0.22 g	0.76 mmol	1.00 eq
3,5-Dinitrobenzoyl chloride	0.35 g	1.52 mmol	2.00 eq
NEt ₃	0.53 mL	3.80 mmol	5.00 eq

Alcohol **123** (0.22 g, 0.76 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL). NEt₃ (0.53 mL, 3.80 mmol) and 3,5-Dinitrobenzoyl chloride (0.35 g, 1.52 mmol) were added at 0 °C and the solution was stirred at r.t. for 12 h. After complete conversion of the starting material the reaction mixture was washed with sat. aq. NaHCO₃ (5 mL) and the organic layer was separated. The aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 10 mL). The organic layer was washed with brine (10 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica gel (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 15:1 – 9:1). Diester **125** (0.10 g, 0.20 mmol, 27%) was obtained as a white solid.

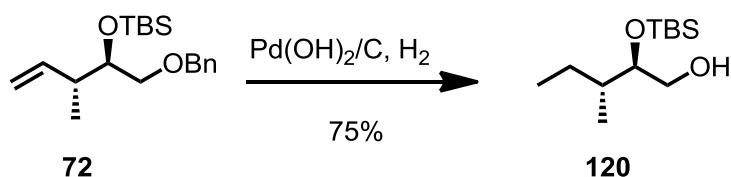
TLC: R_f = 0.31 (*n*-hexane/MTBE, 5:1).

mp.: 52 - 54 °C (Et₂O).

¹H-NMR: (600 MHz, CDCl₃) δ = 0.74 (t, 3H, *J* = 7.4 Hz, 3-CH₃), 0.81 (d, 3H, *J* = 7.0 Hz, 5-*H*), 1.18-1.26 (m, 2H, 4-*H*), 1.61-1.68 (m, 1H, 3-*H*), 2.01 (s, 3H, COOCH₃), 4.49 (dd, 1H, *J* = 21.4, 11.8 Hz, 1-*H*_A), 4.58 (dd, 1H, *J* = 11.8, 2.3 Hz, 1-*H*_B), 5.27 (ddt, 1H, *J* = 15.8, 2.7, 2.4 Hz, 2-*H*), 5.80 (s, 1H, 2'-*H*), 7.30-7.34 (m, 3H, *Ph-H*_{meta}),

- Ph-H_{para}*), 7.44-7.46 (m, 2H, *Ph-H_{ortho}*), 9.07 (d, 2H, $J = 2.2$ Hz, *Ph-H_{ortho}*), 9.19 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz, *Ph-H_{para}*).
- ¹³C-NMR:** (150 MHz, CDCl₃): δ = 10.9 (C5), 14.9 (3-CH₃), 20.6 (COOCH₃), 24.5 (C4), 35.9 (C3), 66.5 (C1), 74.9 (C2), 75.5 (C2'), 122.5 (2C, *Ph-C_{para}*), 127.8 (2C, *Ph-C_{ortho}*), 128.8 (2C, *Ph-C_{meta}*), 129.4 (*Ph-C_{para}*), 130.0 (2C, *Ph-C_{ortho}*), 133.4 (*Ph-C_{ipso}*), 133.7 (*Ph-C_{ipso}*), 148.8 (2C, *Ph-C_{meta}*), 162.7 (C(O)O), 168.9 (COOCH₃), 170.6 (C(O)O).
- IR:** (KBr): 3432 (s), 3101 (w), 2966 (w), 1738 (s), 1631 (w), 1544 (m), 1461 (w), 1373 (w), 1343 (m), 1278 (m), 1233 (m), 1209 (m), 1182 (m), 1162 (m), 1078 (w), 1055 (m), 920 (w), 850 (w), 746 (w), 723 (m), 670 (w), 649 (w), 599 (w), 530 (w).
- OR:** (c 0.25, CHCl₃, 24 °C) $[\alpha]_D = -150.8$, $[\alpha]_{578} = -142.4$, $[\alpha]_{546} = -136.8$, $[\alpha]_{436} = -134.8$, $[\alpha]_{365} = -134.0$.
- HRMS (ESI):** m/z calcd for C₂₃H₂₄N₂O₁₀Na [M + Na⁺]: 511.1323, found: 511.1324.

(2*R*,3*R*)-2-(*tert*-Butyldimethyloxysilyl)-3-methylpentanol (120)



olefine 72	3.96 g	12.3 mmol	1.00 eq
Pd(OH) ₂ (20 wt. % on C)	1.20 g	0.16 mmol	0.001 eq

Olefine **72** (3.96 g, 12.3 mmol) was dissolved in EtOH (96 mL) and Pd(OH)₂ (20 wt. % on C, 1.20 g, 0.16 mmol) was added and the suspension was stirred under hydrogen atmosphere (1013 hPa) for 2 h. The mixture was filtered through a short pad of silica gel and the filtrate was concentrated *in vacuo*. The crude product was

purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 12:1). Alcohol **120** (2.13 g, 9.20 mmol, 75%) was obtained as a colorless oil.

TLC: $R_f = 0.40$ (*n*-hexane/MTBE, 5:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 0.07$ (s, 3H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.08 (s, 3H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.85-0.91 (m, 15H, 3-CH₃, 5-H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 1.01-1.16 (m, 1H, 4-H_A), 1.40-1.50 (m, 1H, 4-H_B), 1.51-1.65 (m, 1H, 3-H), 1.85 (t, 1H, $J = 5.9$ Hz, OH), 3.49-3.61 (m, 3H, 1-H, 2-H).

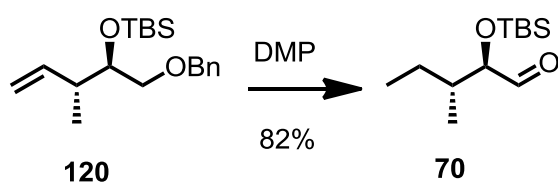
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): $\delta = -4.4$ (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), -4.3 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 12.1 (C5), 14.5 (3-CH₃), 18.3 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 25.4 (C4), 26.0 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 38.5 (C3), 63.6 (C1), 76.6 (C2).

IR: (film): 3414 (br, m), 2959 (s), 2931 (s), 2881 (m), 2858 (m), 2709 (w), 1472 (m), 1463 (m), 1406 (w), 1382 (w), 1361 (w), 1252 (m), 1214 (w), 1171 (w), 1118 (w), 1087 (m), 1060 (s), 1006 (w), 967 (w), 940 (m), 863 (w), 836 (s), 811 (w), 776 (s), 670 (w).

OR: (c 1.00, CHCl₃, 20 °C) $[\alpha]_D = -7.9$, $[\alpha]_{578} = -8.3$, $[\alpha]_{546} = -9.4$, $[\alpha]_{436} = -15.1$, $[\alpha]_{365} = -22.0$.

HRMS (ESI): m/z calcd for C₁₂H₂₈O₂SiNa [M + Na⁺]: 255.1751, found: 255.1750.

(2*R*,3*R*)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-3-methylpentanale (70)



Experimenteller Teil

alcohol 120	2.10 g	9.00 mmol	1.00 eq
DMP	5.73 g	13.5 mmol	1.50 eq

Alcohol **120** (2.10 g, 9.00 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (40 mL). Subsequently DMP (5.73 g, 13.5 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at r.t. for 2 h. After dilution with Et_2O (40 mL) the solution was washed with sat. aq. NaHCO_3 (10 mL) and sat. aq. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (10 mL) successively. The mixture was stirred until two clear layers were observed. The aqueous layer was separated and the aqueous layer was extracted with Et_2O (3 x 10 mL). The combined organic layers were dried over K_2CO_3 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ Et_2O , 19:1). Aldehyde **70** (1.70 g, 7.38 mmol, 82%) was obtained as a colourless oil.

TLC: $R_f = 0.76$ (*n*-hexane/MTBE, 3:1).

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 0.06$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 0.85-0.96 (m, 15H, 3- CH_3 , 5- H , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 1.13-1.31 (m, 1H, 4- H_A), 1.43-1.56 (m, 1H, 4- H_B), 1.74-1.87 (m, 1H, 3- H), 3.78 (dd, 1H, $J = 4.8, 2.2$ Hz, 2- H), 9.62 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz, 1- H).

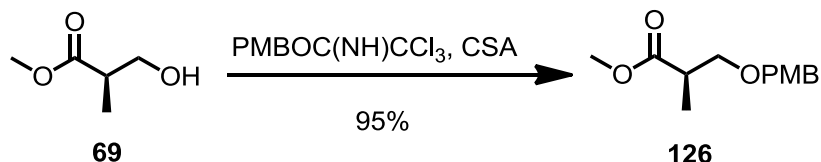
$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.9$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), -4.4 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 11.9 (C5), 15.6 (3- CH_3), 18.3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 24.2 (C4), 25.9 (3C, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 38.7 (C3), 81.7 (C2), 205.2 (C1).

IR: (film): 2960 (s), 2932 (s), 2881 (m), 2859 (m), 2799 (w), 2710 (w), 1736 (s), 1471 (m), 1463 (m), 1408 (w), 1383 (w), 1362 (w), 1320 (w), 1254 (s), 1143 (w), 1095 (m), 1070 (m), 1030 (w), 1006 (w), 966 (w), 939 (w), 906 (w), 838 (s), 778 (s), 672 (w).

OR: (c 0.12, CHCl_3 , 22 °C) $[\alpha]_\text{D} = -7.5$, $[\alpha]_{578} = -8.3$, $[\alpha]_{546} = -9.2$, $[\alpha]_{436} = -6.7$, $[\alpha]_{365} = -4.2$.

HRMS (ESI): m/z calcd for $C_{12}H_{26}O_2SiNa$ [$M + Na^+$]: 253.1594, found: 253.1595.

(2*R*)-2-Methyl-3-(*para*-methoxybenzyloxy)-2-methylpropanoate (126)



(2 <i>R</i>)-3-Hydroxy isobutyrate (69)	5.60 mL	50.5 mmol	1.00 eq
PMBOC(NH)CCl ₃	28.6 g	113 mmol	2.24 eq
CSA	1.16 g	4.99 mmol	0.10 eq

(2*R*)-3-Hydroxy isobutyrate (**69**) (5.56 mL, 50.5 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (150 mL) and the solution was cooled to 0 °C. PMBOC(NH)CCl₃ (28.6 g, 113 mmol) and CSA (1.16 g, 4.99 mmol) were added and the solution was stirred at r.t. overnight. After layer separation and extraction of the aqueous layer with CH_2Cl_2 (3 x 30 mL) the combined organic layers were washed with sat. aq. $NaHCO_3$ (20 mL) and brine (10 mL) successively. The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ Et_2O , 9:1) Ester **126** (11.4 g, 47.8 mmol, 95%) was obtained as a pale yellow oil.

TLC: R_f = 0.38 (*n*-hexane/MTBE, 3:1).

¹H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.17 (d, 3H, J = 7.1 Hz, 2- CH_3), 2.77 (ddq, 1H, J = 7.1, 7.0, 6.1 Hz, 2- H), 3.46 (dd, 1H, J = 9.2, 5.9 Hz, 3- H_A), 3.63 (dd, 1H, J = 9.2, 7.2 Hz, 3- H_B), 3.69 (s, 3H, C(O)OCH₃), 3.80 (s, 3H, PMB-OCH₃), 4.45 (s, 2H, PMB-CH₂O), 6.87 (d, 2H, J = 8.7 Hz, PMB- H_{meta}), 7.24 (d, 2H, J = 8.7 Hz, PMB- H_{ortho}).

¹³C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (2- CH_3), 40.4 (C2), 51.9 (C(O)OCH₃), 55.5 (PMB-OCH₃), 71.9 (PMB-CH₂O), 73.0 (C3), 114.0 (2C,

Experimenteller Teil

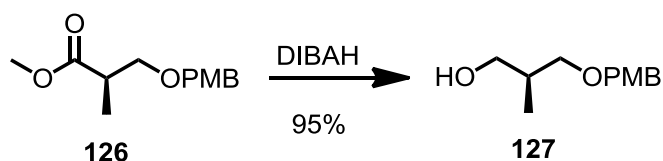
PMB- C_{meta}), 129.4 (2C, PMB- C_{ortho}), 130.5 (PMB- C_{ipso}), 159.4 (PMB- C_{para}), 175.5 (C1).

IR: (film): 2952 (m), 2862 (m), 1739 (s), 1613 (m), 1514 (m), 1462 (m), 1364 (w), 1302 (w), 1248 (s), 1201 (m), 1176 (m), 1091 (s), 1035 (m), 821 (s).

OR: (c 1.10, CHCl₃, 22 °C) $[\alpha]_D=-3.6$, $[\alpha]_{578}=-4.1$, $[\alpha]_{546}=-4.2$, $[\alpha]_{436}=-6.9$, $[\alpha]_{365}=-7.3$.

HRMS (ESI): m/z calcd for C₁₃H₁₈O₄Na [M + Na⁺]: 261.1097, found: 261.1095.

(2S)-1-(*para*-Methoxybenzyloxy)-2-methylpropan-3-ol (**127**)



ester 126	8.30 g	34.8 mmol	1.00 eq
DIBAH (1.1 M in cyclohexane)	82.3 mL	90.5 mmol	2.60 eq

Ester **126** (8.30 g, 34.8 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (127 mL) and DIBAH (1.1 M in cyclohexane, 82.3 mL, 90.5 mmol) was added slowly at -78 °C. The solution was stirred for 1 h at -78 °C and was warmed to r.t.. After conversion of the starting material the reaction mixture was diluted with aq. K,Na-tartrate (1.0 M, 50 mL). The turbid solution was stirred for 30 min until two clear layers were observed. After layer separation and extraction of the aqueous layer with MTBE (3 x 50 mL), the combined organic layers were washed with brine (30 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 2:1). Alcohol **127** (6.95 g, 33.1 mmol, 95%) was obtained as a pale yellow oil.

TLC: $R_f = 0.33$ (*n*-hexane/MTBE, 1:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 0.80 (d, 3H, *J* = 7.0 Hz, 2-CH₃), 1.91-2.07 (m, 1H, 2-*H*), 3.32 (dd, 1H, *J* = 9.0, 8.7 Hz, 1-*H_A*), 3.46 (dd, 1H, *J* = 9.0, 4.4 Hz, 1-*H_B*), 3.49-3.56 (m, 2H, 3-*H*), 3.74 (s, 3H, PMB-OCH₃), 4.38 (s, 2H, PMB-CH₂O), 4.55 (s, 1H, OH), 6.81 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, PMB-*H_{meta}*), 7.18 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, PMB-*H_{ortho}*).

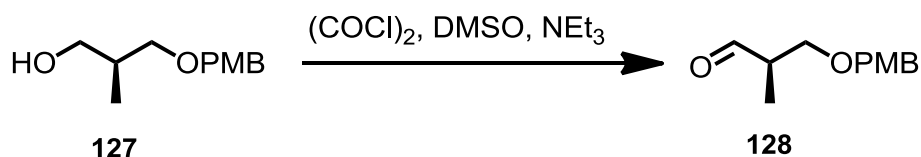
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.7 (2-CH₃), 35.8 (C2), 55.5 (PMB-OCH₃), 68.2 (C1), 73.3 (PMB-CH₂O), 75.4 (C3), 114.1 (2C, PMB-C_{meta}), 129.5 (2C, PMB-C_{ortho}), 130.4 (PMB-C_{ipso}), 159.5 (PMB-C_{para}).

IR: (film): 3436 (br, m), 2958 (s), 1613 (m), 1586 (w), 1514 (m), 1464 (w), 1363 (w), 1302 (w), 1249 (s), 1174 (w), 1091 (s), 1036 (s), 819 (m), 757 (s), 581 (s).

OR: (c = 1.00, CHCl₃, 22 °C) [α]_D = -11.2, [α]₅₇₈ = -12.0, [α]₅₄₆ = -14.4, [α]₄₃₆ = -28.9, [α]₃₆₅ = -48.1.

HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₁₂H₁₈O₃Na [M + Na⁺]: 233.1148, found: 233.1152.

(2*S*)-3-(*para*-methoxybenzyloxy)-2-methylpropanale (128)



alcohol 127	1.50 g	7.13 mmol	1.00 eq
(COCl) ₂	1.24 mL	14.7 mmol	2.00 eq
DMSO	1.52 mL	21.4 mmol	3.00 eq
NEt ₃	7.01 mL	49.9 mmol	7.00 eq

DMSO (1.52 mL, 21.4 mmol) was added to a solution of (COCl)₂ (1.24 mL, 14.7 mmol) in CH₂Cl₂ (33 mL) and the solution was stirred for 30 min at -78 °C. Alcohol **127** (1.50 g, 7.13 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) was added and the solution was stirred for 15 min. The solution was allowed to warm to -45 °C and then stirred at the same temperature for 2 h. NEt₃ (7.01 mL, 49.9 mmol) was added and the solution was warmed to 0 °C and stirred at the same temperature for 15 min. The reaction mixture was poured into a mixture of MTBE (20 mL) and sat. aq. NH₄Cl (20 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with MTBE (3 x 50 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaHCO₃ (10 mL) and brine (10 mL) successively and dried over MgSO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude aldehyde **128** was used in the next step without further purification.

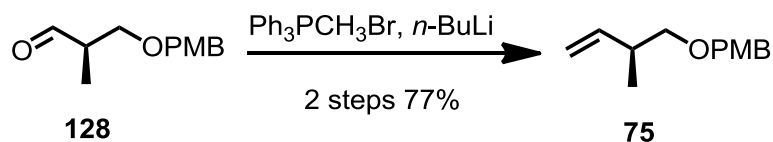
TLC: R_f = 0.53 (*n*-hexane/MTBE, 1:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.10 (d, 3H, *J* = 7.0 Hz, 2-CH₃), 2.6 (dddq, 1H, *J* = 7.0, 6.8, 5.4, 1.6 Hz, 2-H), 3.60 (dd, 1H, *J* = 9.6, 5.4 Hz, 3-H_A), 3.65 (dd, 2H, *J* = 9.6, 6.8 Hz, 3-H_B), 3.78 (s, 3H, PMB-OCH₃), 4.43 (s, 2H, PMB-CH₂O), 6.88 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, PMB-H_{meta}), 7.24 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, PMB-H_{ortho}), 9.69 (d, 1H, *J* = 1.6 Hz, 1-H).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 10.9 (2-CH₃), 47.0 (C2), 55.5 (PMB-OCH₃), 70.0 (PMB-CH₂O), 73.2 (C3), 114.1 (2C, PMB-C_{meta}), 129.5 (2C, PMB-C_{ortho}), 130.2 (PMB-C_{ipso}), 159.5 (2C, PMB-C_{para}), 204.1 (C1).

HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₁₂H₁₆O₃Na [M + Na⁺]: 231.0992, found: 231.0995.

(3S)-4-(*para*-Methoxybenzyloxy)-3-methylbut-1-ene (65)



<i>n</i> -BuLi (2.5 M in <i>n</i> -hexane)	4.52 mL	11.4 mmol	1.60 eq
Ph ₃ PCH ₂ Br	5.09 g	14.3 mmol	2.00 eq

n-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 4.52 mL, 11.4 mmol) was added to a stirred suspension of Ph₃PCH₂Br (5.09 g, 14.3 mmol) in THF (124 mL) at -78 °C. The mixture was stirred for 30 min at -78 °C and was warmed to r.t. and stirred at that temperature for 30 min. The suspension was cooled to -78 °C and crude aldehyde **128** in THF (20 mL) was added. The mixture was stirred for 5 min at -78 °C and for 1 h at r.t.. The reaction mixture was poured into sat. aq. NH₄Cl (50 mL) and the resulting mixture was extracted with MTBE (3 x 50 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 100:0 – 39:1). Olefine **75** (1.13 g, 5.48 mmol, 77% over two steps) was obtained as a colourless oil.

TLC: R_f = 0.31 (*n*-hexane/MTBE, 19:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 1.03 (d, 3H, J = 6.8 Hz, 3-CH₃), 2.43-2.56 (m, 1H, 3-H), 3.32 (ddd, 2H, J = 24.5, 9.1, 6.8 Hz, 4-H), 3.81 (s, 3H, PMB-OCH₃), 4.46 (s, 2H, PMB-CH₂O), 5.02 (dd, 1H, J = 10.4, 1.4 Hz, 1-H_A), 5.07 (dd, 1H, J = 17.3, 1.4 Hz, 1-H_B), 5.80 (ddd, 1H, J = 17.3, 10.4, 6.8 Hz, 2-H), 6.88 (d, 2H, J = 8.6 Hz, PMB-H_{ortho}), 7.26 (d, 2H, J = 8.6 Hz, PMB-H_{meta}).

Experimenteller Teil

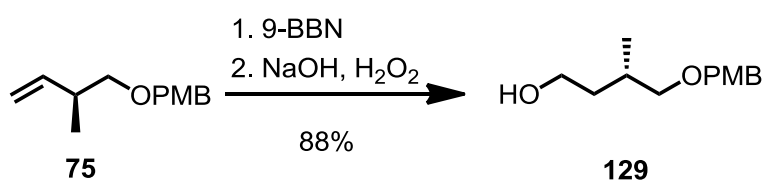
^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3): δ = 16.8 (3- CH_3), 38.0 (C3), 55.5 (PMB- OCH_3), 72.8 (PMB- CH_2O), 75.0 (C4), 114.0 (2C, PMB- C_{ortho}), 114.2 (C1), 129.4 (2C, PMB- C_{meta}), 131.0 (PMB- C_{para}), 141.6 (C2), 159.4 (PMB- C_{ipso}).

IR: (film): 3077 (s), 2959 (m), 2933 (m), 2855 (m), 1613 (m), 1514 (m), 1463 (m), 1359 (w), 1302 (w), 1248 (s), 1173 (m), 1095 (s), 1037 (m), 914 (m), 820 (s).

OR: (c 0.77, CHCl_3 , 23 °C) $[\alpha]_D = -3.0$, $[\alpha]_{578} = -3.1$, $[\alpha]_{546} = -3.6$, $[\alpha]_{436} = -5.8$, $[\alpha]_{365} = -10.0$.

HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$]: 229.1199, found: 229.1198.

(3S)-4-(*para*-Methoxybenzyloxy)-3-methylbutane-1-ol (**129**)

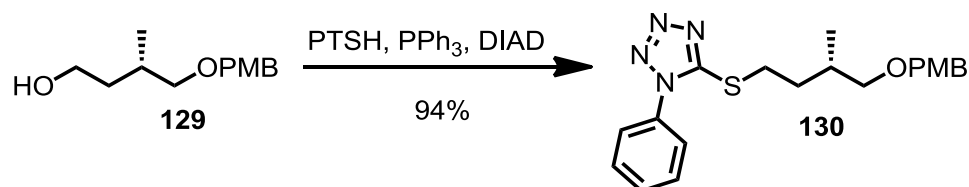


olefine 75	5.40 g	26.2 mmol	1.00 eq
9-BBN (0.5 M in THF)	68.6 mL	34.3 mmol	1.30 eq

Olefine **75** (5.40 g, 26.2 mmol) was dissolved in THF (80 mL) and 9-BBN (0.5 M in THF, 68.6 mL, 34.3 mmol) was added at 0 °C. The reaction mixture was allowed to warm to r.t. and was stirred for 18 h. NaOH (3 M in water, 132 mL) and H_2O_2 (30 wt. % in water, 132 mL) were added at 0 °C and the resulting mixture was refluxed for 3 h. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with MTBE (3 x 40 mL). The combined organic layers were washed with water (20 mL) and brine (20 mL) successively, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/ Et_2O , 2:1 – 3:2). Alcohol **129** (5.18 g, 23.1 mmol, 88%) was obtained as a colourless oil.

- TLC:** $R_f = 0.18$ (*n*-hexane/MTBE, 1:1).
- $^1\text{H-NMR}$:** (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 0.93$ (d, 3H, $J = 7.0$ Hz, 3- CH_3), 1.54 (ddd, 1H, $J = 14.1, 12.0, 5.6$ Hz, 2- H_A), 1.62 (ddd, 1H, $J = 14.1, 7.1, 5.6$ Hz, 2- H_B), 1.84-2.00 (m, 1H, 3- H), 2.63 (s, 1H, OH), 3.27 (dd, 1H, $J = 9.1, 7.6$ Hz, 4- H_A), 3.36 (dd, 1H, $J = 9.1, 4.9$ Hz, 4- H_B), 3.56-3.73 (m, 2H, 1- H); 3.80 (s, 3H, PMB- OCH_3), 4.45 (s, 2H, PMB- CH_2O), 6.88 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz, PMB- H_{meta}), 7.25 (d, 2H, $J = 8.6$ Hz, PMB- H_{ortho}).
- $^{13}\text{C-NMR}$:** (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.9$ (3- CH_3), 31.6 (C_3), 38.3 (C_2), 55.4 (PMB- OCH_3), 61.3 (C_1), 73.0 (PMB- CH_2O), 76.0 (C_4), 114.0 (2- C , PMB- C_{meta}), 129.5 (2C, PMB- C_{ortho}), 130.3 (PMB- C_{ipso}), 159.4 (PMB- C_{para}).
- IR:** (film): 3380 (br, m), 2930 (m), 2858 (m), 1612 (m), 1586 (w), 1512 (s), 1460 (m), 1362 (w), 1301 (m), 1244 (s), 1209 (w), 1173 (m), 1059 (s), 1033 (s), 1011 (m), 818 (s), 75 (w), 707 (w), 637 (w), 581 (m), 515 (m).
- OR:** (c 1.00, CHCl_3 , 23 °C) $[\alpha]_D = -3.1$, $[\alpha]_{578} = -3.2$, $[\alpha]_{546} = -3.7$, $[\alpha]_{436} = -6.6$, $[\alpha]_{365} = -9.9$.
- HRMS (ESI):** m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}^+]$: 247.1305, found: 247.1302.

(3S) 4-[(*para*-Methoxybenzyloxy)-3-methylbutyl]-thio]-1'-phenyl-1*H*-5'-yl-tetrazole (130**)**



alkohol 129	4.97 g	22.2 mmol	1.00 eq
PTSH	5.14 g	28.8 mmol	1.30 eq
PPh ₃	7.56 g	28.8 mmol	1.30 eq
DIAD	5.72 mL	28.8 mmol	1.30 eq

Alcohol **129** (4.97 g, 22.2 mmol) was dissolved in THF (262 mL), PTSH (5.14 g, 28.8 mmol), PPh₃ (7.56 g, 28.8 mmol) and DIAD (5.72 mL, 28.8 mmol) were added at 0 °C and the resulting mixture was stirred at r.t. for 18 h. The reaction mixture was concentrated *in vacuo* and the remaining crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 9:1 – 7:1). Tetrazole **130** (8.00 g, 20.0 mmol, 94%) was obtained as a colourless oil.

TLC: $R_f = 0.27$ (*n*-hexane/MTBE, 3:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 0.98 (d, 3H, $J = 6.4$ Hz, 3-CH₃), 1.64-1.74 (m, 1H, 2-*H_A*), 1.88-2.02 (m, 2H, 2-*H_B*, 3-*H*), 3.31 (dd, 2H, $J = 5.8, 1.8$ Hz, 1-*H*), 3.38 (ddd, 1H, $J = 12.8, 9.0, 6.0$ Hz, 4-*H_A*), 3.48 (ddd, 1H, $J = 12.8, 9.0, 6.0$ Hz, 4-*H_B*), 3.80 (s, 3H, PMB-OCH₃), 4.42 (s, 2H, PMB-CH₂O), 6.87 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz, PMB-*H_{meta}*), 7.24 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz, PMB-*H_{ortho}*), 7.50-7.58 (m, 5H, Ph-*H_{tetrazole}*).

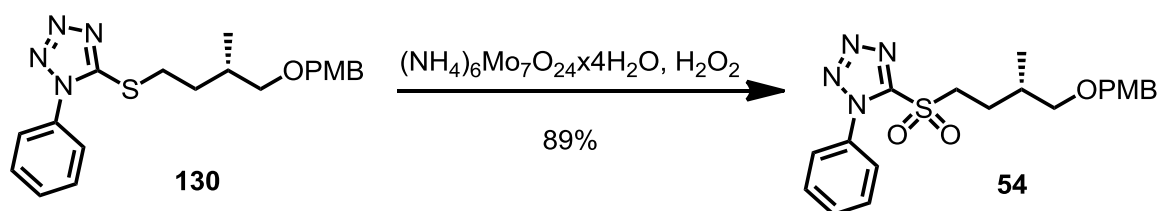
^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3): δ = 17.0 (3- CH_3), 31.5 (C_2), 33.0 (C_3), 33.4 (C_1), 55.4 (PMB-OCH_3), 72.9 ($\text{PMB-CH}_2\text{O}$), 75.0 (C_4), 113.9 (2C, $\text{PMB-C}_{\text{meta}}$), 124.0 (2C, tetrazole- C_{ortho}), 129.3 (2C, $\text{PMB-C}_{\text{ortho}}$), 129.9 (2C, tetrazole- C_{meta}), 130.2 (tetrazole- C_{para}), 130.7 ($\text{PMB-C}_{\text{ipso}}$), 133.9 (tetrazole- C_{ipso}), 154.6 (C-5'), 159.3 ($\text{PMB-C}_{\text{para}}$).

IR: (film): 3063 (w), 2956 (w), 2931 (w), 2855 (w), 1611 (m), 1597 (w), 1511 (s), 1499 (s), 1461 (m), 1409 (m), 1385 (m), 1362 (w), 1301 (m), 1277 (w), 1243 (s), 1173 (m), 1086 (s), 1033 (s), 1014 (m), 977 (w), 913 (w), 818 (m), 759 (s), 711 (w), 693 (s), 637 (s), 581 (w), 552 (m), 514 (w), 471 (w).

OR: (c 1.05, CHCl_3 , 19 °C) $[\alpha]_{\text{D}} = -0.7$, $[\alpha]_{578} = -0.7$, $[\alpha]_{546} = -0.8$, $[\alpha]_{436} = -0.9$, $[\alpha]_{365} = -0.5$.

HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{SNa}$ [$\text{M} + \text{Na}^+$]: 407.1512, found: 407.1514.

(3S)-4-[(*para*-Methoxybenzyloxy)-3-methylbutyl]-sulfonyl-1'-phenyl-1*H*-5'-yl-tetrazole (54)



tetrazole 130	4.20 g	10.9 mmol	1.00 eq
H_2O_2 (30 wt. % in water)	12.3 mL	120 mmol	11.0 eq
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$	1.60 g	1.30 mmol	0.12 eq

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ (1.60 g, 1.30 mmol) and H_2O_2 (30 wt. % in water, 12.3 mL, 120.0 mmol) were added to a solution of tetrazole **130** (4.20 g, 10.9 mmol) in EtOH

(35 ml) at 0 °C and stirred at r.t. for 24 h. The reaction mixture was cooled to 0 °C and sat. aq. Na₂SO₃ (30 mL) was added. The organic solvent was removed *in vacuo* and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL). The organic layer was washed with brine (10 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 3:1). Sulfone **54** (4.00 g, 9.60 mmol, 89%) was obtained as a white solid.

TLC: R_f = 0.25 (*n*-hexane/MTBE, 2:1).

mp.: 58 – 68 °C (Et₂O).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 0.97 (d, 3H, J = 6.6 Hz, 3-CH₃), 1.80-2.12 (m, 3H, 3-*H*, 2-*H*), 3.26 (dd, 1H, J = 9.3, 6.9 Hz, 4-*H_A*), 3.37 (dd, 1H, J = 9.3, 4.7 Hz, 4-*H_B*), 3.70-3.87 (m, 2H, 1-*H*), 3.80 (s, 3H, PMB-OCH₃), 4.42 (s, 2H, PMB-CH₂O), 6.85-6.90 (m, 2H, PMB-*H_{meta}*), 7.21-7.25 (m, 2H, PMB-*H_{ortho}*), 7.55-7.64 (m, 3H, tetrazole-*H_{meta, para}*), 7.65-7.71 (m, 2H, tetrazole-*H_{ortho}*),

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 17.0 (3-CH₃), 26.5 (C2), 32.7 (C3), 54.6 (C-1), 55.4 (PMB-OCH₃), 73.0 (PMB-CH₂O), 74.6 (C4), 114.0 (2C, PMB-*C_{meta}*), 125.3 (2C, tetrazole-*C_{meta}*), 129.4 (2C, PMB-*C_{ortho}*), 129.8 (2C, tetrazole-*C_{ortho}*), 130.4 (tetrazole-*C_{ipso}*), 131.6 (tetrazole-*C_{para}*), 133.3 (PMB-*C_{ipso}*), 153.7 (C5'), 159.4 (PMB-*C_{para}*).

IR: (film): 3051 (w), 3003 (w), 2989 (w), 2958 (w), 2931 (w), 2913 (w), 2877 (w), 2831 (w), 2091 (w), 2003 (w), 1889 (w), 1612 (w), 1590 (w), 1511 (m), 1497 (m), 1485 (w), 1467 (w), 1450 (w), 1439 (w), 1422 (w), 1407 (w), 1393 (w), 1384 (w), 1362 (w), 1328 (s), 1297 (m), 1244 (s), 1178 (m), 1153 (s), 1102 (s), 1049 (m), 1037 (s), 1014 (m), 991 (w), 978 (w), 960 (w), 925 (s), 845 (s), 821 (w), 778 (s), 766 (s), 745 (m),

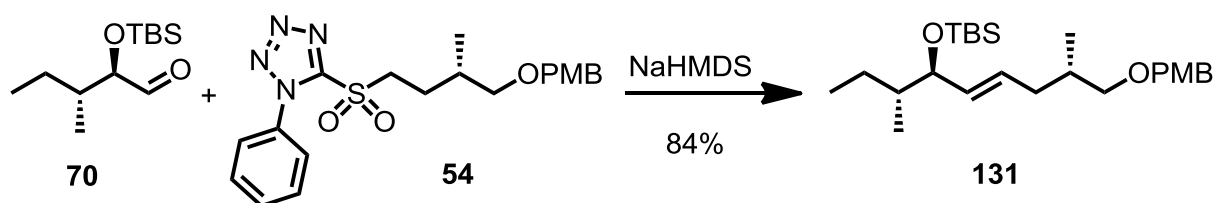
Experimenteller Teil

689 (s), 630 (w), 587 (m), 572 (s), 549 (m), 534 (m), 519 (s), 506 (s), 485 (w), 467 (m), 448 (w).

OR: (c 1.15, CHCl₃, 23 °C) $[\alpha]_D = -7.0$, $[\alpha]_{578} = -7.4$, $[\alpha]_{546} = -8.4$, $[\alpha]_{436} = -14.6$, $[\alpha]_{365} = -22.7$.

HRMS (ESI): m/z calcd for C₂₀H₂₄N₄O₄SNa [M + Na⁺]: 439.1410, found: 439.1410.

(2*S*,6*R*,7*R*)-(4*E*)-6-[(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-1-*para*-methoxybenzyl-oxy]-2,7-dimethylnon-4-ene (131)



aldehyde 70	1.27 g	5.50 mmol	1.00 eq
sulfone 54	2.77 g	6.60 mmol	1.20 eq
NaHMDS (2 M in THF)	4.20 mL	8.30 mmol	1.50 eq

NaHMDS (2 M in THF, 4.20 mL, 8.30 mmol) was added dropwise to a solution of sulfone **54** (2.77 g, 6.60 mmol) in DME (50 mL) and THF (8 mL) at -78 °C and stirred 30 min. Aldehyde **70** (1.27 g, 5.50 mmol) in DME (13 mL) was added dropwise to the reaction mixture at -78 °C and the resulting mixture was stirred for 3 h. The reaction mixture was warmed to r.t. and aq. phosphatebuffer (pH=7, 2.0 M, 62 mL) was added. The mixture was extracted with MTBE (3 x 50 mL) and the organic layer was washed with brine (20 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 79:1). Olefine **131** (1.94 g, 4.62 mmol, 84%) was obtained as a colourless oil.

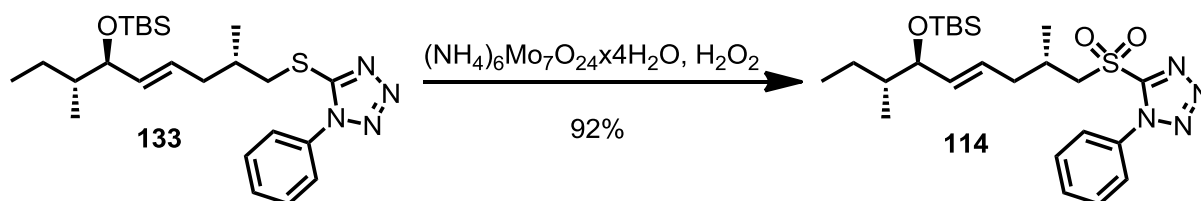
TLC: $R_f = 0.47$ (*n*-hexane:MTBE, 19:1).

- ¹H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = -0.01 (s, 3H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.02 (s, 3H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.78-0.95 (m, 18H, 2-CH₃, 7-CH₃, 9-H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.98-1.13 (m, 1H, 8-H_A), 1.32-1.57 (m, 2H, 7-H, 8-H_B), 1.751.94 (m, 2H, 2-H, 3-H_A), 2.14-2.30 (m, 1H, 3-H_B), 3.22 (dd, 2H, J = 9.1, 6.1 Hz, 1-H_A), 3.30 (dd, 2H, J = 9.1, 6.0 Hz, 1-H_B), 3.81 (s, 3H, PMB-OCH₃), 3.86 (pt, 1H, J = 6.0 Hz, 6-H), 4.43 (s, 2H, PMB-CH₂O), 5.32-5.51 (m, 2H, 4-H, 5-H) 6.86 (d, 2H, J = 8.7 Hz, PMB-H_{meta}), 7.24 (d, 2H, J = 8.7 Hz, PMB-H_{ortho}).
- ¹³C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃): δ = -4.7 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), -4.0 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 11.8 (C₉), 14.6, (7-CH₃), 16.9 (2-CH₃), 18.4 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 25.2 (C₈), 26.0 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 33.8 (C₂), 36.5 (C₃), 41.6 (C₇), 55.4 (PMB-OCH₃), 72.8 (PMB-CH₂O), 75.3 (C₁), 77.5 (C₆), 113.9 (2C, PMB-C_{meta}), 129.2 (C₄), 129.3 (2C, PMB-C_{ortho}), 131.0 (PMB-C_{ipso}), 133.3 (C₅), 159.2 (PMB-C_{para}).
- IR:** (film): 2957 (m), 2930 (m), 2876 (w), 2856 (m), 1613 (w), 1587 (w), 1513 (m), 1463 (m), 1406 (w), 1376 (w), 1361 (w), 1302 (w), 1249 (s), 1208 (w), 1172 (w), 1093 (s), 1061 (s), 1041 (s), 1006 (m), 973 (m), 939 (w), 914 (w), 836 (s), 775 (s), 669 (w), 579 (w).
- OR:** (c 0.98, CHCl₃, 18 °C) $[\alpha]_D$ = 0.9, $[\alpha]_{578}$ = 1.0, $[\alpha]_{546}$ = 1.2, $[\alpha]_{436}$ = 1.3.
- HRMS (ESI):** m/z calcd for C₂₅H₄₄O₃SiNa [M + Na⁺]: 443.2945, found: 443.2952.

Experimenteller Teil

- ¹H-NMR:** (300 MHz, CDCl₃) δ = -0.03 (s, 3H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.01 (s, 3H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.79 (d, 3H, J = 6.8 Hz, 7-CH₃), 0.83-0.88 (m, 15H, 2-CH₃, 9-H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.96-1.12 (m, 4H, 2-CH₃, 8-H_A), 1.32-1.54 (m, 2H, 7-H, 8-H_B), 1.96-2.12 (m, 2H, 3-H), 2.20-2.31 (m, 2H, 2-H), 3.30 (dd, 1H, J = 12.7, 6.7 Hz, 1-H_A), 3.42 (dd, 1H, J = 12.8, 6.0 Hz, 1-H_B), 3.89 (t, 1H, J = 5.5 Hz, 6-H), 5.38-5.53 (m, 2H, 4-H, 5-H), 7.50-7.61 (m, 5H, Ph-H).
- ¹³C-NMR:** (75 MHz, CDCl₃): δ = -4.7 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), -4.0 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 11.8 (C9), 14.6 (7-CH₃), 18.3 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 19.0 (2-CH₃), 25.2 (C8), 26.0 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 33.2 (C2), 38.6 (C3), 40.0 (C1), 41.6 (C7), 77.1 (C6), 124.0 (2C, Ph-C_{ortho}), 127.7 (C4), 129.9 (2C, Ph-C_{meta}), 130.2 (Ph-C_{para}), 133.9 (Ph-C_{ipso}), 134.5 (C5), 154.7 (C5').
- IR:** (film): 2958 (m), 2929 (m), 2857 (m), 1597 (w), 1500 (m), 1463 (m), 1408 (m), 1383 (m), 1249 (m), 1055 (s), 1012 (m), 973 (m), 936 (w), 913 (w), 861 (m), 834 (s), 763 (s), 718 (w), 688 (s), 551 (w), 503 (w), 465 (w).
- OR:** (c 0.99, CHCl₃, 23 °C) $[\alpha]_D$ = -3.0, $[\alpha]_{578}$ = -3.3, $[\alpha]_{546}$ = -3.9, $[\alpha]_{436}$ = -7.9, $[\alpha]_{365}$ = -15.0.
- HRMS (ESI):** m/z calcd for C₂₄H₄₀N₄OSiNa [M + Na⁺]: 483.2590, found: 483.2590.

(2*S*,6*R*,7*R*)-(4*E*)-[6-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2,7-dimethylnon-4-ene]-sulfonyl-1-phenyl-1*H*-5'-yl-tetrazole (114**)**



tetrazole 133	1.00 g	2.20 mmol	1.00 eq
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ x 4H ₂ O	0.32 g	0.26 mmol	0.12 eq
H ₂ O ₂ (30 wt. % in water)	2.50 mL	24.2 mmol	11.0 eq

(NH₄)₆Mo₇O₂₄ x 4H₂O (0.32 g, 0.26 mmol) and H₂O₂ (30 wt. % in water, 2.50 mL, 24.2 mmol) were added to a solution of tetrazole **133** (1.00 g, 2.20 mmol) in EtOH (50 ml) at 0 °C. After stirring for 3 d at r.t. the reaction mixture was cooled to 0 °C and sat. aq. Na₂SO₃ (30 mL) was added. The organic solvent was evaporated *in vacuo* and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL). The organic layer was washed with brine (10 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 49:1). Sulfone **114** (1.00 g, 2.00 mmol, 92%) was obtained as a colourless oil.

TLC: R_f = 0.53 (*n*-hexane/MTBE, 3:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = -0.03 (s, 3H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.02 (s, 3H, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.80 (d, 3H, *J* = 6.6 Hz, 7-CH₃), 0.84-0.89 (m, 12H, 9-CH₃, Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 0.98-1.11 (m, 1H, 8-*H*_A), 1.16 (d, 3H, *J* = 6.8 Hz, 2-CH₃), 1.34-1.55 (m, 2H, 7-*H*, 8-*H*_B), 2.13-2.22 (m, 1H, 3-*H*_A), 2.24-2.33 (m, 1H, 3-*H*_B), 2.40-2.52 (m, 1H, 2-*H*), 3.59 (dd, 1H, *J* = 14.4, 7.6 Hz, 1-*H*_A), 3.83 (dd, 1H, *J* = 14.4, 5.1 Hz, 1-*H*_B), 3.92 (pt, 1H, *J* = 4.9 Hz, 6-*H*), 5.43-5.56 (m, 2H, 4-*H*, 5-*H*), 7.57-7.65 (m, 3H, Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.66-7.70 (m, 2H, Ph-*H*_{ortho}).

Experimenteller Teil

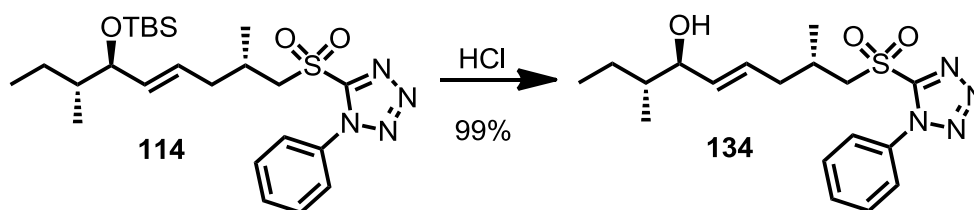
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = -4.7 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), -4.0 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 11.9 (C9), 14.6 (7-CH₃), 18.3 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 19.7 (2-CH₃), 25.2 (C8), 26.0 (Si(CH₃)₂(C(CH₃)₃)), 28.5 (C2), 39.2 (C3), 41.7 (C7), 61.2 (C1), 76.9 (C6), 125.3 (2C, Ph-C_{ortho}), 126.3 (C4), 129.8 (2C, Ph-C_{meta}), 131.6 (Ph-C_{para}), 133.3 (Ph-C_{ipso}), 135.8 (C5), 154.2 (C5').

IR: (film): 2959 (s), 2930 (s), 2878 (m), 2857 (w), 1669 (w), 1596 (w), 1498 (w), 1462 (w), 1405 (w), 1380 (w), 1339 (s), 1253 (s), 1153 (s), 1060 (s), 1015 (w), 1006 (w), 975 (m), 939 (w), 916 (w), 863 (m), 837 (s), 774 (s), 688 (m), 631 (m), 576 (w), 521 (m).

OR: (c 1.05, CHCl₃, 23 °C) [α]_D = -9.8, [α]₅₇₈ = -10.3, [α]₅₄₆ = -12.1, [α]₄₃₆ = -23.6, [α]₃₆₅ = -48.9.

HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₂₄H₄₀N₄O₃SSiNa [M + Na⁺] 515.2488, found: 515.2491.

(2*S*,6*R*,7*R*)-(4*E*)-2,7-Dimethyl-1-[(1'-phenyl-1*H*-tetrazol-5'-yl)-sulfonyl]-non-4-ene-6-ol (**134**)



sulfone 114	0.60 g	1.20 mmol	1.00 eq
hydrochloric acid (36 wt. % in water)	1.00 mL		

Sulfone **114** (0.60 g, 1.20 mmol) was dissolved in EtOH (36 mL) and hydrochloric acid (HCl, 36 wt. % in water, 1.00 mL) was added at 0 °C. The resulting solution was stirred at r.t. for 3 h and cooled to 0 °C and sat. aq. NaHCO₃ (10 mL) was slowly added. EtOH was evaporated and the aqueous layer was extracted with ethyl acetate

Experimenteller Teil

(3 x 20 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 3:1 – 1:1). Alcohol **134** (0.45 g, 1.19 mmol, 99%) was obtained as a colourless oil.

TLC: $R_f = 0.34$ (*n*-hexane/MTBE, 1:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 0.85$ (d, 3H, $J = 6.8$ Hz, 7-CH₃), 0.90 (t, 3H, 9-H), 1.18 (d, 3H, $J = 6.8$ Hz, 2-CH₃), 1.42-1.59 (m, 3H, 3-H_A, 7-H, 8-H_A), 2.16-2.32 (m, 2H, 3-H_B, 8-H_B), 2.43 (s, 1H, $J = 6.4$ Hz, 2-H), 3.56 (dd, 1H, $J = 14.5, 7.7$ Hz, 1-H_A), 3.87 (dd, 1H, $J = 14.6, 4.9$ Hz, 1-H_B), 3.93-3.99 (m, 1H, 6-H), 5.57-5.62 (m, 2H, 4-H, 5-H), 7.57-7.64 (m, 3H, *Ph-H_{meta}*, *Ph-H_{para}*), 7.66-7.70 (m, 2H, *Ph-H_{ortho}*).

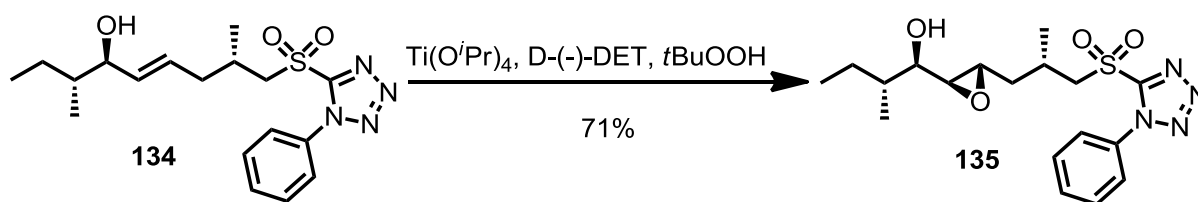
¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 11.6$ (C9), 14.7 (7-CH₃), 19.9 (2-CH₃), 25.3 (C8), 28.5 (C2), 39.3 (C3), 40.6 (C7), 61.1 (C1), 76.6 (C6), 125.3 (2C, *Ph-C_{ortho}*), 128.2 (C4), 129.8 (2C, *Ph-C_{meta}*), 131.6 (*Ph-C_{para}*), 133.3 (*Ph-C_{ipso}*), 135.4 (C5), 155.4 (C5').

IR: (film): 3445 (br, m), 2963 (m), 2931 (m), 2876 (w), 1498 (m), 1461 (m), 1338 (s), 1152 (s), 1043 (w), 1015 (w), 975 (w), 764 (m), 689 (m), 631 (m), 522 (m).

OR: (c 1.01, CHCl₃, 26 °C) $[\alpha]_D = -19.8$, $[\alpha]_{578} = -20.6$, $[\alpha]_{546} = -23.3$, $[\alpha]_{436} = -41.7$, $[\alpha]_{365} = -68.8$.

HRMS (ESI): m/z calcd for C₁₈H₂₆N₄O₃SNa $[M + Na^+]$: 401.1618, found: 401.1621.

(2S,4S,5S,6R,7R)-2,7-Dimethyl-1-[(1'-phenyl-1H-tetrazol-5'-yl)sulfonyl-(4,5-oxiranyl)]-nonane-6-ol (135)



alcohol 134	30 mg	79 μmol	1.00 eq
Ti(O ^{<i>i</i>} Pr) ₄	23 μL	79 μmol	1.00 eq
(D)-(-)-DET	16 μL	95 μmol	1.20 eq
<i>t</i> BuOOH (5-6 M in decane)	2.00 mL	103 μmol	1.30 eq

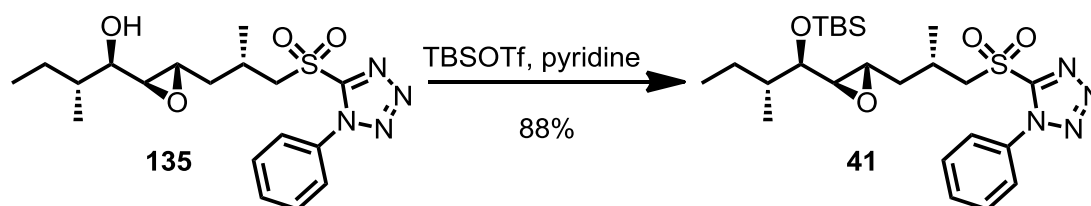
To a suspension of activated molecular sieves 3 Å (10 mg) in CH₂Cl₂ (11 mL) at -20 °C were added (D)-(-)-DET (16 μL , 95 μmol) in CH₂Cl₂ (1.0 mL) and Ti(O^{*i*}Pr)₄ (23 μL , 79 μmol) in CH₂Cl₂ (1.0 mL). The mixture was stirred at -20 °C for 30 min. *t*BuOOH (5-6 M in decane, 2.0 mL, 103 μmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) was added dropwise. The resulting mixture was stirred at -20 °C for 30 min. Alcohol **134** (30 mg, 79 μmol) in CH₂Cl₂ (2.5 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at -20 °C for 24 h. The mixture was quenched by the addition of aq. phosphatebuffer (pH=7, 2.0 M, 1.0 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 5 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 3:1). Epoxide **135** (22 mg, 56 μmol , 71%) was obtained as a colourless oil. Enantiomeric excess (91% ee) of epoxide **135** was determined by HPLC-UV/Vis.

TLC: $R_f = 0.21$ (*n*-hexane/MTBE, 1:1).

Experimenteller Teil

- $^1\text{H-NMR}$:** (600 MHz, CDCl_3) δ = 0.92 (t, 3H, J = 7.3 Hz, 9-H), 0.96 (d, 3H, J = 6.8 Hz, 7- CH_3), 1.23-1.27 (m, 1H, 8- H_A), 1.30 (d, 3H, J = 6.8 Hz, 2- CH_3), 1.54-1.64 (m, 3H, 3- H_A , 7- H , 8- H_B), 1.92-1.97 (m, 1H, 3- H_B), 2.59 (s, 1H, J = 6.5 Hz, 2- H), 2.79 (dd, 1H, J = 2.3, 3.6 Hz, 5- H), 3.06 (d, 1H, J = 2.4 Hz, 4- H), 3.59 (d, 1H, J = 5.6 Hz, 6- H), 3.67 (dd, 1H, J = 14.8, 7.1 Hz, 1- H_A), 3.97 (dd, 1H, J = 14.8, 5.4 Hz, 1- H_B), 7.58-7.65 (m, 3H, Ph- H_{meta} , Ph- H_{para}), 7.67-7.69 (m, 2H, Ph- H_{ortho}).
- $^{13}\text{C-NMR}$:** (150 MHz, CDCl_3): δ = 11.5 (C9), 14.7 (7- CH_3), 20.2 (2- CH_3), 25.1 (C8), 27.5 (C2), 37.9 (C3), 38.8 (C7), 52.7 (C4), 58.9 (C5), 61.4 (C1), 72.5 (C6), 125.3 (2C, Ph- C_{ortho}), 129.9 (2C, Ph- C_{meta}), 131.7 (Ph- C_{para}), 133.2 (Ph- C_{ipso}), 154.0 (C5').
- IR:** (film): 3473 (br, m), 2966 (s), 2928 (s), 2877 (m), 1724 (m), 1597 (w), 1497 (m), 1460 (m), 1341 (s), 1267 (m), 1151 (s), 1081 (m), 1043 (m), 958 (w), 907 (w), 824 (w), 762 (s), 691 (m), 631 (m), 529 (m).
- OR:** (c 1.07, CHCl_3 , 24 °C) $[\alpha]_D$ = 3.9, $[\alpha]_{578}$ = 4.3, $[\alpha]_{546}$ = 5.1, $[\alpha]_{365}$ = 15.0.
- HRMS (ESI):** m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{SNa}$ $[\text{M} + \text{Na}^+]$: 417.1567, found: 417.1577.
- HPLC-UV/Vis:** t_R = 39.4 min (R,R -enantiomere), 41.5 min (S,S -enantiomere) [Chiralcel IB: n -hexane/ i PrOH, 9:1, 1.0 mL/min]

(2S,4S,5S,6R,7R)-6-[(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-2,7-dimethyl-(4,5-oxiranyl)-nonanyl]-sulfonyl-1-phenyl-1*H*-5'-yl-tetrazole (41)



alcohol 135	19 mg	47 μmol	1.00 eq
pyridine	5 μL	62 μmol	1.30 eq
TBSOTf	12 μL	52 μmol	1.10 eq

Epoxide **135** (19 mg, 47 μmol) and pyridine (5 μL , 62 μmol) were dissolved in CH_2Cl_2 (3.0 mL) at 0 °C and TBSOTf (12 μg , 52 μmol) was added. The reaction mixture was stirred 30 min at 0 °C. The reaction mixture was diluted with water (10 mL) and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 5 mL). The combined organic layers were washed with brine (5 mL), dried over Na_2SO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/ Et_2O , 5:1). Sulfone **41** (21 mg, 42 μmol , 88%) was obtained as a colourless oil.

TLC: R_f = 0.64 (*n*-hexane/MTBE, 1:1).

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) δ = 0.02 (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 0.86-0.93 (m, 15H, 7- CH_3 , 9- H , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 1.13-1.22 (m, 1H, 8- H_B), 1.29 (d, 3H, J = 7.0 Hz, 2- CH_3), 1.39-1.52 (m, 3H, 3- H_A , 7- H , 8- H_B), 2.06 (dd, 1H, J = 5.0, 2.9 Hz, 3- H_B), 2.55-2.63 (m, 1H, 2- H), 2.65 (dd, 1H, J = 4.1, 2.2 Hz, 5- H), 2.93 (dd, 1H, J = 8.0, 2.4 Hz, 4- H), 3.53 (pt, 1H, J = 3.9 Hz, 6- H), 3.67 (dd, 1H, J = 14.7, 7.0 Hz, 1- H_A), 3.90 (dd, 1H, J = 14.7, 5.7 Hz, 1- H_B), 7.56-7.64 (m, 3H, Ph- H_meta , Ph- H_para), 7.66-7.70 (m, 2H, Ph- H_ortho).

Experimenteller Teil

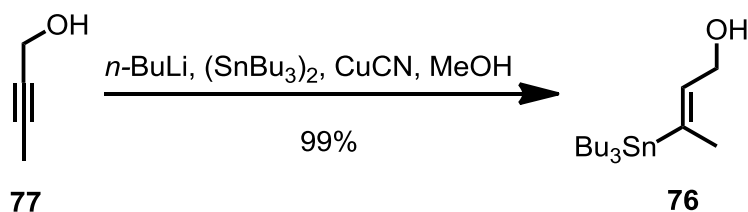
^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.8$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), -4.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 12.2 (C9), 15.1 (7- CH_3), 19.9 (2- CH_3), 20.5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 24.6 (C8), 26.0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 27.6 (C2), 37.8 (C3), 40.1 (C7), 53.3 (C4), 58.2 (C5), 61.7 (C1), 74.3 (C6), 125.4 (2C, Ph- C_{ortho}), 129.8 (2C, Ph- C_{meta}), 131.6 (Ph- C_{para}), 134.5 (Ph- C_{ipso}), 153.3 (C5').

IR: (film): 3071 (w), 2960 (s), 2881 (m), 2858 (m), 1596 (w), 1498 (m), 1464 (m), 1384 (w), 1341 (s), 1296 (w), 1254 (s), 1153 (s), 1107 (m), 1061 (m), 1012 (w), 969 (w), 916 (m), 838 (s), 769 (s), 689 (m), 632 (m), 576 (w), 524 (m).

OR: (c 2.18, CHCl_3 , 25°C) $[\alpha]_D = 5.4$, $[\alpha]_{578} = 5.6$, $[\alpha]_{546} = 6.3$, $[\alpha]_{436} = 10.5$, $[\alpha]_{365} = 15.1$.

HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{SSiNa}$ $[\text{M} + \text{Na}^+]$: 531.2432, found: 531.2433.

(2E)-3-(Tributylstannyl)-but-2-ene-1-ol (**76**)^[76]



2-Butyn-1-ol (77)	0.45 mL	6.00 mmol	1.00 eq
<i>n</i> -BuLi (2.5 M in <i>n</i> -hexane)	12.0 mL	30.0 mmol	5.00 eq
(SnBu ₃) ₂	7.30 mL	30.0 mmol	5.00 eq
CuCN	1.40 g	16.0 mmol	2.70 eq
MeOH	27 mL	660 mmol	110 eq

(SnBu₃)₂ (7.30 mL, 30.0 mmol) was dissolved in THF (90 mL) and *n*-BuLi (12.0 mL, 2.5 M in *n*-hexane, 30.0 mmol) was added at -78°C . The resulting solution was

stirred for 30 min at -40 °C. CuCN (1.40 g, 16.0 mmol) was added at -78 °C. The suspension was stirred at -40 °C until a clear yellow solution was obtained. MeOH (27 mL, 660 mmol) was added at -78 °C and the yellow solution turns to a red gel. The temperature was allowed to rise to -40 °C for 15 min. 2-Butyn-1-ol (**77**) (0.45 mL, 6.00 mmol) in THF (10 mL) was added. The temperature was allowed to warm to -10 °C overnight. The reaction mixture was poured into sat. aq. NH₄Cl (50 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with MTBE (3 x 20 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL), dried over MgSO₄, filtered and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 100:0 – 15:1 – 5:1). Alcohol **76** (2.27 g, 6.27 mmol, 99%) was obtained as a colourless oil.

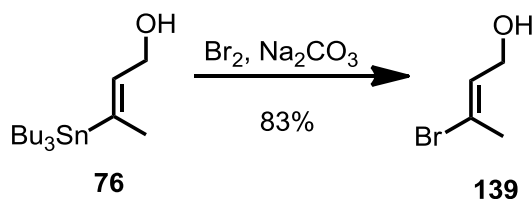
The analytical data matched the literature known values.^[76]

TLC: $R_f = 0.40$ (*n*-hexane/MTBE, 3:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.87$ -0.91 (m, 15H, Sn((CH₂)₂-(CH₂CH₃))₃), 1.27-1.35 (m, 6H, Sn((CH₂)(CH₂)(C₂H₅))₃), 1.44-1.54 (m, 7H, Sn(CH₂)(CH₂)(C₂H₅))₃, OH), 1.89 (d, 3H, $J = 1.70$ Hz, $J_{1H-117Sn} = J_{1H-119Sn} = 44.2$ Hz, 4-*H*), 4.26 (pt, 2H, $J = 5.5$ Hz, 1-*H*), 5.76 (dt, 1H, $J = 6.1, 2.1$ Hz, $J_{1H-117Sn} = J_{1H-119Sn} = 67.6$ Hz, 2-*H*).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.3$ (Sn((CH₂)(CH₂)(C₂H₅))₃), 13.8 (Sn((CH₂)₂(CH₂CH₃))₃), 19.6 (C4), 27.5 (Sn((CH₂)(CH₂CH₂)-(CH₃))₃), 29.3 (Sn((CH₂)(CH₂CH₂)(CH₃))₃), 59.1 (C1), 139.4 (C2), 142.8 (C3).

(2E)-3-Bromo-but-2-ene-1-ol (139)



alcohol 76	8.90 g	24.0 mmol	1.00 eq
Bromine	1.33 mL	25.9 mmol	1.05 eq

Alcohol **76** (8.90 g, 24.0 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (70 mL) and Na_2CO_3 (2.9 g, 27.5 mmol) was added. Bromine (1.33 mL, 25.9 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) was added dropwise to the suspension at 0 °C. After stirring for 1 h at 0 °C the suspension was poured into a mixture of sat. aq. NaHCO_3 (20 mL) and sat. aq. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (20 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL), dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/ Et_2O , 9:1 – 7:1). Alcohol **139** (2.99 g, 19.8 mmol, 83%) was obtained as a pale yellow oil.

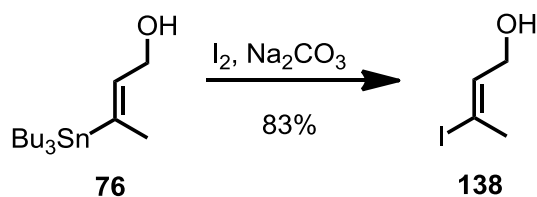
TLC: $R_f = 0.37$ (*n*-hexane/MTBE, 1:1).

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.30$ (d, 3H, $J = 0.7$ Hz, 4-*H*), 4.12 (pt, 2H, $J = 6.6$ Hz, 1-*H*), 6.11 (dt, 1H, $J = 7.3, 1.3$ Hz, 2-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.8$ (C4), 59.8 (C1), 93.7 (C3), 131.0 (C2).

HRMS (EI): m/z calcd for $\text{C}_4\text{H}_7\text{OBr}$ (M^+): 149.9686, found: 216.0416.

(2E)-3-Iodo-but-2-ene-1-ol (138)^[120]



alcohol 76	8.90 g	24.0 mmol	1.00 eq
Iodine	6.57 g	25.9 mmol	1.05 eq

Alcohol **76** (8.90 g, 24.0 mmol) was dissolved in CH₂Cl₂ (70 mL) and Na₂CO₃ (2.9 g, 27.5 mmol) was added. Iodine (6.57, 25.9 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) was added dropwise to the suspension at 0 °C. After stirring for 1 h at 0 °C the suspension was poured into a mixture of sat. aq. NaHCO₃ (20 mL) and sat. aq. Na₂S₂O₃ (20 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 20 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL), dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 9:1 – 7:1). Alcohol **138** (3.92, 19.8 mmol, 83%) was obtained as a pale red oil.

The analytical data matched the literature known values.^[120]

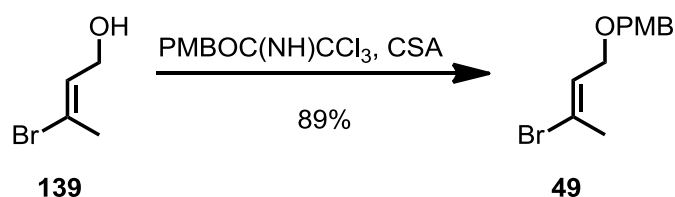
TLC: R_f = 0.38 (*n*-hexane/MTBE, 1:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (d, 3H, *J* = 0.6 Hz, 4-*H*), 4.10 (pt, 2H, *J* = 6.0 Hz, 1-*H*), 6.41 (t, 1H, *J* = 7.0 Hz, 2-*H*).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 28.1 (C4), 60.1 (C1), 98.6 (C3), 139.8 (C2).

HRMS (EI): *m/z* calcd for C₄H₇IO (M⁺): 197.9542, found: .197.9543.

(2E)-2-Bromo-4-(para-methoxybenzyloxy)-but-2-ene (49)



alcohol 139	2.87 g	19.8 mmol	1.00 eq
PMBOC(NH)CCl ₃	8.30 mL	40.0 mmol	2.00 eq
CSA	0.46 g	2.0 mmol	0.10 eq

Alcohol **139** (2.87 g, 19.8 mmol) and PMBOC(NH)CCl₃ (8.30 mL, 40.0 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (40 mL) at 0 °C and CSA (0.46 g, 2.0 mmol) was added and the resulting mixture was stirred at r.t. for 16 h. The resulting mixture was poured into sat. aq. NaHCO₃ (10 mL), the layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 10 mL). The combined organic layers were washed with brine (10 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 39:1). PMB-ether **49** (4.80 g, 17.7 mmol, 89%) was obtained as a pale yellow oil.

TLC: R_f = 0.39 (*n*-hexane/MTBE, 5:1).

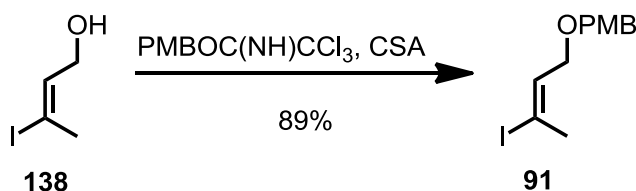
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 2.25 (d, 3H, *J* = 0.6 Hz, 1-*H*), 3.81 (s, 3H, PMB-OCH₃), 3.94 (d, 2H, *J* = 7.2 Hz, 4-*H*), 4.43 (s, 2H, PMB-CH₂O), 6.07 (dt, 1H, *J* = 7.1, 1.2 Hz, 3-*H*), 6.88 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, PMB-*H*_{meta}), 7.26 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz, PMB-*H*_{ortho}).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 24.0 (C1), 55.4 (PMB-OCH₃), 66.2 (C4), 71.90 (PMB-CH₂O), 114.0 (C2), 124.6 (2C, PMB-C_{meta}), 129.0 (2C, PMB-C_{ortho}), 129.6 (PMB-C_{ipso}), 130.1 (C3), 159.5 (PMB-C_{para}).

IR: (film): 2934 (m), 2836 (m), 1652 (w), 1613 (m), 1586 (w), 1513 (s), 1464 (m), 1441 (w), 1381 (m), 1360 (m), 1302 (m), 1249 (s), 1174 (m), 1118 (s), 1088 (s), 1036 (s), 946 (w), 820 (s), 758 (w), 709 (w), 639 (w), 574 (w), 516 (w), 425 (w).

HRMS (EI): m/z calcd for $C_{12}H_{15} Br^{79}O_2 [M^+]$: 270.0255, found: 270.0266.
 m/z calcd for $C_{12}H_{15} Br^{81}O_2 [M^+]$: 272.0235, found: 270.0266.

(2E)-2-Iodo-4-(para-methoxybenzyloxy)-but-2-ene (91)^[121]



alcohol 138	3.92 g	19.8 mmol	1.00 eq
PMBOC(NH)CCl ₃	8.30 mL	40.0 mmol	2.00 eq
CSA	0.46 g	2.0 mmol	0.10 eq

Alcohol **138** (3.92 g, 19.8 mmol) and PMBOC(NH)CCl₃ (8.30 mL, 40.0 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (40 mL) at 0 °C and CSA (0.46 g, 2.0 mmol) was added and the resulting mixture was stirred at r.t. for 16 h. The resulting mixture was poured into sat. aq. NaHCO₃ (10 mL), the layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 10 mL). The combined organic layers were washed with brine (10 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 39:1). PMB-ether **91** (5.63 g, 17.7 mmol, 89%) was obtained as a pale red oil.

The analytical data matched the literature known values.^[120]

TLC: R_f = 0.38 (*n*-hexane/MTBE, 5:1).

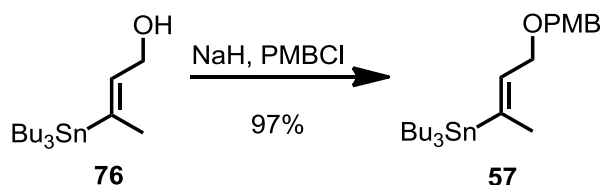
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 2.41 (s, 3H, 1-*H*), 3.81 (s, 3H, PMB-OCH₃), 3.93 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz, 4-*H*), 4.43 (s, 2H, PMB-CH₂O), 6.07 (dt, 1H, *J* = 6.9, 1.4 Hz, 3-*H*), 6.88 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz, PMB-*H*_{meta}), 7.26 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz, PMB-*H*_{ortho}).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 28.3 (C1), 55.3 (PMB-OCH₃), 66.4 (C4), 71.8 (PMB-CH₂O), 98.7 (C2), 113.9 (2C, PMB-*C*_{meta}), 129.5 (2C, PMB-*C*_{ortho}), 130.0 (PMB-*C*_{ipso}), 137.7 (C3), 159.4 (PMB-*C*_{para}).

IR: (film): 2999 (m), 2933 (m), 2835 (m), 1637 (w), 1613 (m), 1586 (w), 1513 (s), 1463 (m), 1441 (w), 1378 (m), 1359 (m), 1302 (m), 1249 (s), 1174 (m), 1111 (s), 1036 (s), 947 (w), 819 (s), 758 (w), 709 (w), 637 (w), 572 (w), 516 (w), 419 (w).

HRMS (ESI): *m/z* calcd for C₁₂H₁₅IO₂Na [M + Na⁺]: 341.0009, found: 341.0009.

(2*E*)-2-Tributylstannyl-4-(*para*-methoxybenzyloxy)-but-2-ene (57)^[122]



alcohol 76	4.40 g	12.2 mmol	1.00 eq
PMBCl	2.30 mL	17.1 mmol	1.40 eq
NaH (60 wt. % dispersion in mineral oil)	0.83 g	20.7 mmol	1.30 eq

Alcohol **76** (4.40 g, 12.2 mmol) in DMF (24 mL) was added NaH (60 wt. % dispersion in mineral oil, 0.83 g, 20.7 mmol) at 0 °C. The suspension was stirred for 30 min at 0 °C and PMBCl (2.30 mL, 17.1 mmol) was added. The suspension was stirred at r.t. for 18 h. The resulting reaction mixture was poured into sat. aq. NH₄Cl (60 mL). The mixture was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL). The organic layers were washed with water (3 x 30 mL) and brine (30 mL) subsequently, dried over Na₂SO₄

and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (gradient: *n*-pentane/Et₂O, 49:1 – 9:1). Stannane **57** (5.69 g, 11.8 mmol, 97%) was obtained as a colourless oil.

The analytical data matched the literature known values.^[121]

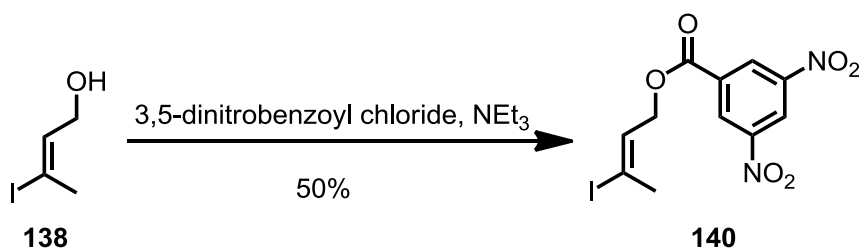
TLC: $R_f = 0.64$ (*n*-hexane/MTBE, 5:1).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.77$ -0.99 (m, 15H, Sn((CH₂)₂-(CH₂CH₃)₂)₃), 1.23-1.39 (m, 6H, Sn((CH₂)(CH₂)(C₂H₅)₃), 1.41-1.59 (m, 6H, Sn(CH₂)(CH₂)(C₂H₅)₃), 1.85 (d, 3H, $J = 0.9$ Hz, $J_{1H-117Sn} = J_{1H-119Sn} = 45.0$ Hz, 1-*H*), 3.81 (s, 3H, PMB-OCH₃), 4.11 (d, 2H, $J = 5.6$ Hz, 4-*H*), 4.45 (s, 2H, PMB-CH₂O), 5.76 (dtd, 1H, $J = 2.1, 9.8, 1.9$ Hz, $J_{1H-117Sn} = J_{1H-119Sn} = 68.6, 11.7, 1.9$ Hz, 3-*H*), 6.88 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz, PMB-*H*_{meta}), 7.28 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz, PMB-*H*_{ortho}).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.3$ (Sn((CH₂)(CH₂)(C₂H₅)₃), 13.8 (Sn((CH₂)₂(CH₂CH₃)₃), 19.8 (C1), 27.5 (Sn((CH₂)(CH₂CH₂-(CH₃)₃), 29.3 (Sn((CH₂)(CH₂CH₂)(CH₃)₃), 55.4 (PMB-OCH₃), 66.0 (C4), 71.9 (PMB-CH₂O), 113.9 (2C, PMB-*C*_{meta}), 129.6 (2C, PMB-*C*_{ortho}), 129.8 (PMB-*C*_{ipso}), 137.1 (C3), 144.4 (C2), 160.2 (PMB-*C*_{para}).

IR: (film): 2955 (s), 2926 (s), 2870 (m), 2852 (m), 1729 (w), 1613 (w), 1586 (w), 1513 (s), 1464 (m), 1419 (w), 1376 (m), 1356 (m), 1301 (m), 1248 (s), 1172 (m), 1081 (s), 1039 (s), 959 (w), 820 (m), 756 (w), 688 (w), 663 (w), 593 (w), 512 (w), 418 (w).

(2'E)-3'-Iodo-but-2'-enyl-3,5-dinitrobenzoate (140)



alcohol 138	0.90 g	4.50 mmol	1.00 eq
3,5-Dinitrobenzoyl chloride	1.26 g	5.50 mmol	1.20 eq
NEt ₃	1.30 mL	9.00 mmol	2.00 eq

Alcohol **138** (0.90 g, 4.50 mmol) and NEt₃ (1.30 mL, 9.00 mmol) were dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL) and 3,5-Dinitrobenzoyl chloride (1.26 g, 5.50 mmol) was added at 0 °C. The resulting mixture was stirred at r.t. for 12 h. The reaction mixture was poured into sat. aq. NaHCO₃ (10 mL) and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 10 mL). The combined organic layers were washed with brine (10 mL), dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by flash column chromatography on silica (*n*-pentane/Et₂O, 5:1). Ester **149** (0.89 g, 2.26 mmol, 50%) was obtained as a white solid.

TLC: R_f = 0.37 (*n*-hexane/MTBE, 3:1).

mp.: 115 °C (Et₂O).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.60 (d, 3H, *J* = 1.1 Hz, 4'-*H*), 4.85 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz, 1'-*H*), 6.49 (dtd, 1H, *J* = 1.4, 7.3, 1.3 Hz, 2'-*H*), 9.16 (d, 2H, *J* = 2.3 Hz, 2-*H*), 9.24 (d, 2H, *J* = 2.2 Hz, 4-*H*).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ = 28.5 (C4'), 62.9 (C1'), 103.3 (C3'), 122.7 (C4), 129.7 (2C, C2), 133.4 (C2'), 133.7 (C1), 148.9 (2C, C3), 162.4 (C(O)O).

Experimenteller Teil

IR: (KBr): 3079 (w), 1729 (s), 1627 (w), 1538 (s), 1459 (w), 1376 (w), 1345 (m), 1274 (m), 1235 (w), 1166 (m), 1120 (w), 1078 (w), 937 (m), 823 (w), 722 (s).

HRMS (EI): m/z calcd for $C_{11}H_9IN_2O_6$ [M^+]: 391.9505 found: 391.9513.

6. Literaturverzeichnis

- [1] K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [2] N. Lindquist, W. Fenical, G. D. Van Duyne, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2303-2304.
- [3] J. Li, W. G. Burgett, L. Esser, C. Amezcua, P. G. Harran, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4906-4909; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 44-122.
- [4] K. C. Nicolaou D. Vourloumis, N. Winssinger, P. S. Barran, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 46-126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 44-122.
- [5] *Nobel Lectures: Chemistry 1963-1970*, Elsevier, New York, **1972**.
- [6] *Nobel Lectures: Chemistry 1981-1990*, World Scientific, New Jersey, **1992**.
- [7] J. D. Morrison, *Asymmetric Synthesis*, Academic Press Bände 1-5, Orlando, **1985**.
- [8] (a) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, R. K. Guy, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 38-69; (b) *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 15-44.
- [9] J. Cordes, K. Harms, U. Koert, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3808-3811.
- [10] M. A. Breuning, K. Harms, U. Koert, *Org. Lett.* **2011**, 13, 1402-1405.
- [11] L. O. H. T. Řezanka, L.O. Hanuš, P. Kujan, V. M. Dembitsky, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2708-2714.
- [12] I. Casser, B. Steffan, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1987**, 26, 586-587.
- [13] S. Nakatani, Y. Yamamoto, M. Hayashi, K. Komiyama, M. Ishibashi, *Chem. Pharm. Bull.* **2004**, 52, 368–370.
- [14] S. Huneck, I. Yoshimura, *Identification of Lichen Substances*, Springer Verlag, Berlin, **1996**.
- [15] K. Ingolfssdottir, *Phytochemistry* **2002**, 61, 729-736.
- [16] V. M. Dembitsky, *INFORM (AOCS)* **2003**, 14, 30-34.
- [17] S. L. Stephenson, H. Stempen, *Myxomycetes: A Handbook of Slime Molds*. Timber Press, Inc., Portland, Oregon **1994**.
- [18] G. W. Martin, C. J. Alexopoulos, M. L. Farr, *The Genera of the Myxomycetes*. The University of Iowa Press, **1984**.
- [19] J. Clark, *Mycologia* **1995**, 87, 779-786.
- [20] P. Haugen, D. H. Coucheron, S. B. Ronning, K. Haugli, S. Johansen, *J. Eukaryot. Microbiol.* **2003**, 50, 283-292.

- [21] J. Gripenberg, *Acta Chem. Scand.* **1978**, B32, 75-76.
- [22] L. H. Briggs, R. C. Cambie, I. C. Dean, R. Hodges, W. B. Ingram, P. S. Rutledge, *Aust. J. Chem.* **1976**, 29, 179-190.
- [23] J. Friedrich-Fiechtel, G. Spiteller, *Tetrahedron* **1975**, 31, 479.
- [24] J. Novak, C. A. Salemin, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 101-102.
- [25] M. A. Elsol, D. J. Slatkin, J. E. Knapp, N. J. Doorenbos, M. W. Quimby, P. L. Schiff, Jr., *Tetrahedron* **1977**, 33, 1711-1715.
- [26] S. Manniche, K. Sprogø, P. W. Dalsgaard, C. Christophersen, T. O. Larsen, *J. Nat. Prod.* **2004**, 67, 2111-2112.
- [27] J. R. Carney, J. M. Krenisky, R. T. Williamson, J. Luo, *J. Nat. Prod.* **2002**, 65, 203-205.
- [28] T. Sawada, M. Aono, S. Asakawa, A. Ito, K. Awano, *J. Antibiotics* **2000**, 53, 9, 959-966.
- [29] J. A. Elix, S. J. Pratt, J. R. Laudon, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 2107-2111.
- [30] D. O. Chester, J. A. Elix, *Aust. J. Chem.* **1981**, 34, 1501-1506.
- [31] H. Musso, H. Beecken, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 1416-1422.
- [32] B. G. Pring, N. E. Stjernström, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 538-548.
- [33] R. C. Fuson, R. L. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 487-490.
- [34] H. Erdtman, F. Haglid, N. E. Stjernstrom, *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 1761-1764.
- [35] C. F. Carvalho, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 1621-1626.
- [36] C. F. Carvalho, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 1613-1620.
- [37] C. F. Carvalho, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 2573-2575.
- [38] C. F. Carvalho, M. V. Sargent, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1765-1773.
- [39] K. Kawaguchi, K. Nakano, K. Nozaki, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5119-5128.
- [40] D. E. Ames, A. Opalko, *Synthesis* **1983**, 234.
- [41] C. Wang, I. Piel, F. Glorius *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12, 4194-4195.
- [42] J. N. Chatterjea, R. R. Ray, *Chem. Ber.* **1955**, 92, 998.
- [43] Y. R. Lee, J. Y. Suk, B. S. Kim, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1387-1389.
- [44] E. B. McCall, A. J. Neale, T. J. Rwalings, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4900-4905.
- [45] S. Trippett, *J. Chem. Soc.* **1957**, 419-421.

- [46] C. F. Carvalho, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 1605-1612.
- [47] H. W. Heldt, B. Piechulla: *Pflanzenbiochemie*. 4. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, **2008**.
- [48] Woodward, R. B., Ayer, W. A., Beaton, J. M., Bickelhaupt, F., Bonnett, R., Buchschacher, P., Closs, G. L., Dutier, H., Hannah, J.; Hauck, F. P., Ito, S. Langemann, A. ; Le Goff, E., Leimgruber, W. ; Lwowski, W. ; Sauer, J.; Valenta, Z.; Vofi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3800-3802.
- [49] D. J. Newman, G. M. Cragg, *J. Nat. Prod.* **2007**, *70*, 461-477;
D. J. Newman, P. G. Grothaus, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3012-3043.
- [50] F. Sasse, H. Steinmetz, G. Höfle, H. Reichenbach, *J. Antibiot.* **1993**, *46*, 741-748.
- [51] T. M. Gronewold, F. Sasse, H. Lünsdorf, H. Reichenbach, *Cell Tissue Res.* **1999**, *295*, 121-129.
- [52] K. C. Nicolaou, X. Jiang, P. J. Lindsay-Scott, A. Corbu, S. Yamashiro, A. Bacconi, V. M. Fowler, *Angew. Chem.* **2011**, *50*, 1139-1144.
- [53] (a) T. Sakai, T. Sameshima, M. Matsufuji, N. Kawamura, K. Dobashi, Y. Mizui, *J. Antibiot.* **2004**, *57*, 173-179; (b) T. Sakai, N. Asai, A. Okuda, N. Kawamura, Y. Mizui, *J. Antibiot.* **2004**, *57*, 180-187.
- [54] Y. Mizui, T. Sakai, M. Iwata, T. Uenaka, K. Okamoto, H. Shimizu, T. Yamori, K. Yoshimatsu, M. Asada, *J. Antibiot.* **2004**, *57*, 188-196.
- [55] R. M. Kanada, D. Itoh, M. Nagai, J. Niiijima, N. Asai, Y. Mizui, S. Abe, Y. Kotake, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4428-4433.
- [56] P. R. Blakemore, W. J. Cole, P. J. Kocienski, A. Morley, *Synlett* **1998**, 26-28.
- [57] L. A. Paquette, S. K. Chang, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3111-3114.
- [58] (a) S. Orlandi, R. Annunziata, M. Benaglia, F. Cozzia, L. Manzoni, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10048-10060; (b) N. Payre, S. Cottaz, H. Driguez, *Angew. Chem.* **1995**, *34*, 11, 1239-1241.
- [59] (a) K. Kawaguchi, K. Nakano, K. Nozaki, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5119-5128; (b) K. Nakano, Y. Hidehira, K. Takahashi, T. Hiyama, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7298-7300.
- [60] (a) N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483; (b) G. W. Kabalka Pagni, R. M. Maxwell Hair, *C. Org. Lett.* **1999**, *1*, 1423-1425; (c) A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020-4028.

- [61] (a) T. Ishiyama, J. Takagi, J. F. Hartwig, N. Miyaura, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3182-3184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3056-3058; (b) T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390-391; (c) J.-Y. Cho, M. K. Tse, D. Holmes, R. E. Maleczka Jr., M. R. Smith III, *Science*, **2002**, *295*, 305-308; (d) R. E. Maleczka Jr., F. Shi, D. Holmes, M. R. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7792-7793; (e) I. A. I. Mkhaliid, D. N. Coventry, D. Albesa-Jove, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, R. N. Perutz, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 503-505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 489-491, (f) Boller, T. M.; Murphy, J. M.; Hapke, M.; Ishiyama, T.; Miyaura, N.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14263.
- [62] (a) S. Huo, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 423-425; (b) J. Zhou, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12527-12530.
- [63] G. Lindsten, O. Wennerström, R. Isaksson, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 547-554.
- [64] A. S. Ionkin, W. J. Marshall, *Heteroatom Chemistry* **2003**, *14*, 4, 360-364.
- [65] A. M. Echavarren, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5478-5486.
- [66] M. C. Carreño, J. L. G. Ruano, G. Sanz, M. A. Toledo, A. Urbano, *Synlett* **1997**, 1241-1242.
- [67] T. Sawada, M. Aono, S. Asakawa, A. Ito, K. Awano, *J. Antibiotics* **2000**, *53*, 9, 959-966.
- [68] (a) E. V. Johnston, K. Bogàr, J. E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4596-4599; (b) E. M. McGarrigle, D. M. Murphy, D. G. Gilheany, *Tetrahedron: Asym.* **2004**, *15*, 1343-1354; (c) J. P. Min, J. C. Kim, O. S. Park, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 383-390; (d) Y. Chen, M. G. Steinmetz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3729-3732; (e) R. Shukla, S. V. Lindeman, R. Rathore, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1291-1294; R. Aldred, (f) R. Johnston, D. Levin, J. Neilan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 1823-1831.
- [69] J. E Baldwin, R. M. Adlington, D. W. Gollins, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 5169-5180.
- [70] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1978**, *17*, 522-523.
- [71] T. Ohta, T. Miyake, N. Seido, H. Kumobayashi, H. Takay, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 357-363.
- [72] T. Ohta, T. Miyake, N. Seido, H. Kumohayashi, S. Akutagawa, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5, 635-638.

- [73] C. Jasper, R. Wittenberg, M. Quitschalle, J. Jakupovic, A. Kirschning, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3, 479-482.
- [74] (a) E. M. Flamme, W. R. Roush, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1411-1414; (b) R. E. Ireland, L. Liu, T. D. Roper, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 53, 13221-13256.
- [75] (a) B. Vaz, M. Domínguez, R. Alvarez, A. R. de Lera, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1273-1290; (b) J.F. Betzer, J. Ardisson, J. Y. Lallemand, A. Pancrazi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 13, 2219-2282.
- [76] N. Furuichi, H. Hara, T. Osaki, M. Nakano, H. Mori, S. Katsumura, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7949-7959.
- [77] N. Karanjule, Postdoc-Arbeit, Philipps-Universität Marburg, **2005**.
- [78] K. Tanemura, T. Suzuki, Y. Nishida, K. Satsumabayashi, T. Horaguchi, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 932-933.
- [79] P. A. Grieco, C. S. Pogonowski, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 13, 1958-1959.
- [80] K. Mashima, K. Kusano, T. Ohta, R. Noyori, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1208-1210.
- [81] J. E. Baldwin, R. M. Adlington, D. W. Gollins, *Tetrahedron* **1995**, 51, 5169-5180.
- [82] (a) S. Huo, *Org. Lett.* **2003**, 5, 423-425; (b) J. Zhou, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12527-12530.
- [83] S. Yu, Y. Chie, Z. Guan, X. Zhang, *Org. Lett.* **2008**, 10, 16, 3469-3472.
- [84] M. Lamchen, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4695-4699
- [85] J. M. Murphy, C. Tzschucke, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2007**, 9, 757-760.
- [86] A. K. L. Yuen, C. A. Hutton, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 7899-7903.
- [87] A. D. Harmon, C. Richard Hutchinson, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 24, 3474-3480.
- [88] C. J. González-Gómez, L. Santana, E. Uriarte, *Synthesis* **2003**, 1, 27-29.
- [89] K. A. Parker, C. A. Coburn, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1666-1668
- [90] A. Nudelman, H. E. Gottlieb, B. Fischer, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 5, 727-730.
- [91] M. Ono, I. Itoh, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 207-210.
- [92] (a) E. W. Holla, *Angew. Chem.* **1989**, 28, 2, 220-221; (b) W. J. Hennen, H. M. Sweers, Yi. Wang, C. Wong, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4939-4945.
- [93] (a) J. D. Hicks, A. M. Hyde, A. Martinez Cuezva, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16720-16734; (b) W. P. Gallagher, R. E. Maleczka, Jr., *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 6775-6779.

- [94] (a) K. W. Anderson, M. Mendez-Perez, J. Priego, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9563-9573; (b) A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, Joseph, P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4369-4378, (c) A. Kuwahara, K. Nakano, K. Nozaki, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 413-419; (d) R. E. Tundel, K. W. Anderson, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 430-433; (e) K. Kawaguchi, K. Nakano, K. Nozaki, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5119-5128; (f) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1264-1267; (g) K. Nakano, Y. Hidehira, K. Takahashi, T. Hiyama, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2005**, 2117, 7298-7300.
- [95] (a) H. He, Y. J. Wu, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 43, 3445-3446; (b) M. Toumi, V. Rincheval, A. Young, D. Gergeres, E. Turos, F. Couty, B. Mignotte, G. Evano, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3368-3386; (c) J. F. Marcoux, S. Doye, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10539-10540; (d) E. Buck, Z. J. Song, D. Tschaen, P. G. Dormer, R. P. Volante, P. J. Reider, *Org. Lett.* **2002**, 4, 1623-1626; (e) K. Gujadhur, D. Venkataraman, *Synth. Commun.* **2001**, 31, 2865-2879; (f) M. Wolter, G. Nordmann, G. E. Job, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, 4, 973-976.
- [96] B. M. Trost, C. G. Caldwell, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 1, 22, 4999-5002.
- [97] (a) D. J. Kerr, A. C. Willis, B. L. Flynn, *Org. Lett.* **2002**, 4, 457-460; (b) S. P. Borikar, T. Daniel, V. Paul, *Tet. Lett.* **2009**, 50 1007-1009; (c) V. Kavala, S. Naik, B. K. Patel, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4267-4271; (d) C. J. Bungard, J. C. Morris, *Synthesis* **2001**, 5, 741-744.
- [98] (a) S. Huo, *Org. Lett.* **2003**, 5, 423-425; (b) J. Zhou, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12527-12530.
- [99] (a) D. L. Boger, M. S. S. Palanki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9318-9327; (b) Y. Takeda, T. Nakabayashi, A. Shirai, D. Fukumoto, T. Kiguchi, T. Naito, *Tet. Lett.* **2004**, 45, 3481-3484; (c) I. Pri-Bar, O. Buchman, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 734-736; (d) T. Hogberg, S. Bengtsson, T. de Paulis, L. Johansson, P. Strom, H. Hall, S. Ove Ogren, *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 1155-1163; (e) T. Sawada, M. Aono, S. Asakawa, A. Ito, K. Awano, *J. Antibiotics* 53, 9, **2000**, 959-966.
- [100] T. Ueda, N. Kanomata, H. Machida, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2365-2368.
- [101] M. Inoue, T. Sasaki, S. Hatano, M. Hirama, *Angew. Chem.* **2004**, 43, 6500-6505.

- [102] J. W. Tilley, R. Sarabu, R. Wagner, K. Mulkerins, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 906-910.
- [103] (a) N. Tamayo, A. M. Echavarren, M. C. Paredes, F. Farifia, P. Noheda, *Tetrahedron Let.* **1990**, *31*, 5189-5192; (b) S. M. Kuhnert, M. E. Maier, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 643-646.
- [104] D. A. Evans, W. C. Trenkle, J. Zhang, J. D. Burch, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3335-3338.
- [105] (a) M. T. Crimmins, M. G. Stanton, S. P. Allwein, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5958-5959; (b) A. S. Pilcher, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5130-5134; (c) S. J. Shimshock, R. E. Waltermire, P. DeShong, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8791-8796.
- [106] P. K. Jadhav, K. S. Bhat, P. T. Perumal, H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 432-439.
- [107] Michael Lorenz and Markus Kalesse, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4371-4374.
- [108] M. S. Kim, Y. M. Choi, D. K. An, *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 5061-5064.
- [109] G. Ehrlich, J. Hassfeld, U. Eggert, M. Kalesse, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2232-2247; J. Hassfeld, M. Kalesse, *Synlett* **2002**, *12*, 2007-2010.
- [110] Nicola Rahn, M. Kalesse, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 597-599.
- [111] A. W. van Zijl, F. López, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2558-2563.
- [112] J. Rossbach, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2009**.
- [113] T. J. Barton, C. R. Tully, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3649-3653.
- [114] A. Ahmed, E. K. Hoegenauer, V. S. Enev, M. Hanbauer, H. Kaehlig, E. Öhler, J. Mulzer, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3026-3042.
- [115] A. E. Lurain, P. J. Carroll, P. J. Walsh, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1262-1268.
- [116] B. M. Trost, P. E. Harrington, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5028-2029.
- [117] T. Anderl, L. Nicolas, J. Münkemer, A. Baro, F. Sasse, H. Steinmetz, R. Jansen, G. Höfle, R. E. Taylor, S. Laschat, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 972-975.
- [118] W. R. Roush, R. J. Brown, M. DiMare, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 5083-5093.
- [119] N. Furuichi, H. Hara, T. Osaki, M. Nakano, H. Mori, S. Katsumura, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7949-7959.
- [120] A. Chau, J. F. Paquin, M. Lautens, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1924-1933.
- [121] J. D. White, L. Quaranta, G. Wang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1717-172

7. Anhang

7.1 Kristallstrukturdaten

7.1.1 Kristallstrukturdaten des bromierten Biphenyls 51

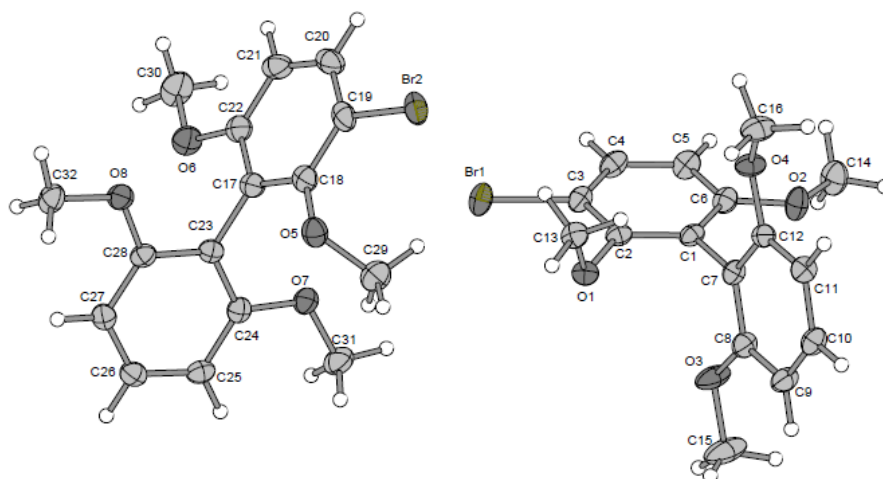


Abb. 13: Kristallstrukturbild des bromierten Biphenyls **51**.

Zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Wegen der Anwesenheit eines Inversionszentrums in der Raumgruppe $P2_1/c$ sind die „Spiegelbilder“ ebenfalls im Kristall vorhanden. Die zu ca. 4 % besetzte Fehlordnungsposition von Br2 an C27 sowie auch das entsprechende H-Atom an C19 werden nicht gezeigt.

Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.54 x 0.45 x 0.45 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P 2_1/c$	$Z = 8$
Unit cell dimensions	$a = 10.7858(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 23.4415(5) \text{ \AA}$	$\beta = 105.028(2)^\circ$.
	$c = 12.7049(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3102.39(11) \AA^3	
Cell determination	56411 peaks with Theta 4.5 to 25°.	
Empirical formula	$\text{C}_{16} \text{H}_{17} \text{Br}_1 \text{O}_4$	

Anhang

Formula weight	353.21
Density (calculated)	1.512 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.662 mm ⁻¹
F(000)	1440
Data collection:	
Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	4.64 to 25.00°.
Index ranges	-12<=h<=12, -27<=k<=27, -15<=l<=15
Data collection software	STOE X-Area
Cell refinement software	STOE X-Area
Data reduction software	STOE X-Area
Solution and refinement:	
Reflections collected	35215
Independent reflections	5423 [R(int) = 0.0300]
Completeness to theta = 25.00°	99.3 %
Observed reflections	5173 [I > 2(I)]
Reflections used for refinement	5423
Extinction coefficient	X = 0.00095(15)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.311 and 0.2658
Largest diff. peak and hole	0.361 and -0.214 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, fixed isotr. U's
Programs used	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) DIAMOND
STOE IPDS2 software	
Data / restraints / parameters	5423 / 0 / 398
Goodness-of-fit on F ²	1.236

Anhang

R index (all data)	wR2 = 0.0605
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0314

Table 2: Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2).
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)	Occupancy
C1	1.2313(2)	0.39421(9)	0.46684(18)	0.0204(5)	1
C2	1.1311(2)	0.35784(9)	0.47233(18)	0.0207(5)	1
C3	1.1337(2)	0.32943(10)	0.56933(19)	0.0227(5)	1
C4	1.2342(2)	0.33710(10)	0.66054(19)	0.0256(5)	1
C5	1.3337(2)	0.37386(10)	0.65651(19)	0.0260(5)	1
C6	1.3320(2)	0.40220(10)	0.56010(19)	0.0231(5)	1
C7	1.2303(2)	0.42436(10)	0.36332(18)	0.0202(5)	1
C8	1.1597(2)	0.47434(10)	0.33384(19)	0.0244(5)	1
C9	1.1601(2)	0.50298(10)	0.2378(2)	0.0267(5)	1
C10	1.2323(2)	0.48121(10)	0.17201(19)	0.0252(5)	1
C11	1.3027(2)	0.43146(10)	0.19815(18)	0.0231(5)	1
C12	1.3009(2)	0.40334(10)	0.29418(18)	0.0203(5)	1
C13	1.0418(2)	0.30934(10)	0.30752(19)	0.0249(5)	1
C14	1.5217(3)	0.45558(12)	0.6427(2)	0.0342(6)	1
C15	1.0235(4)	0.54447(13)	0.3827(3)	0.0525(9)	1
C16	1.4040(3)	0.32036(11)	0.2481(2)	0.0324(6)	1
C17	0.6844(2)	0.14402(10)	0.51068(19)	0.0231(5)	1
C18	0.7511(2)	0.15388(10)	0.4324(2)	0.0248(5)	1
C19	0.8772(2)	0.13413(11)	0.4505(2)	0.0288(6)	1
C20	0.9349(2)	0.10480(11)	0.5436(2)	0.0331(6)	1
C21	0.8695(2)	0.09418(11)	0.6222(2)	0.0321(6)	1
C22	0.7444(2)	0.11415(10)	0.6061(2)	0.0263(5)	1
C23	0.5508(2)	0.16543(10)	0.49420(18)	0.0207(5)	1
C24	0.5276(2)	0.22276(10)	0.51307(18)	0.0221(5)	1
C25	0.4031(2)	0.24305(10)	0.49920(19)	0.0245(5)	1
C26	0.3022(2)	0.20515(10)	0.46744(19)	0.0252(5)	1
C27	0.3215(2)	0.14829(10)	0.44779(18)	0.0229(5)	1

Anhang

C28	0.4462(2)	0.12876(10)	0.46058(18)	0.0221(5)	1
C29	0.7229(3)	0.23902(11)	0.3257(2)	0.0342(6)	1
C30	0.7326(3)	0.08405(13)	0.7842(2)	0.0406(7)	1
C31	0.6172(3)	0.31554(11)	0.5615(2)	0.0344(6)	1
C32	0.3732(2)	0.03455(11)	0.4056(2)	0.0297(6)	1
O1	1.02698(15)	0.35264(7)	0.38343(13)	0.0227(3)	1
O2	1.42537(17)	0.43884(7)	0.54737(13)	0.0296(4)	1
O3	1.09177(19)	0.49171(7)	0.40533(15)	0.0367(5)	1
O4	1.36677(16)	0.35403(7)	0.32871(13)	0.0251(4)	1
O5	0.68914(16)	0.17993(8)	0.33668(13)	0.0287(4)	1
O6	0.67167(17)	0.10749(8)	0.67893(14)	0.0315(4)	1
O7	0.63556(16)	0.25569(7)	0.54624(14)	0.0266(4)	1
O8	0.47649(16)	0.07383(7)	0.44017(14)	0.0285(4)	1
Br1	0.99642(2)	0.27999(1)	0.57538(2)	0.03007(9)	1
Br2	0.96803(2)	0.14795(1)	0.34285(2)	0.03246(10)	0.959(1)
Br2A	0.1712(7)	0.0935(4)	0.4087(7)	0.055(3)	0.041(1)

Table 3: Bond lengths [Å] and angles [°]

C1-C2	1.392(3)
C1-C6	1.397(3)
C1-C7	1.491(3)
C2-O1	1.376(3)
C2-C3	1.395(3)
C3-C4	1.378(3)
C3-Br1	1.898(2)
C4-C5	1.388(3)
C4-H4	0.9500
C5-C6	1.389(3)
C5-H5	0.9500
C6-O2	1.365(3)
C7-C12	1.393(3)
C7-C8	1.394(3)
C8-O3	1.369(3)
C8-C9	1.393(3)
C9-C10	1.380(3)

Anhang

C9-H9	0.9500
C10-C11	1.384(3)
C10-H10	0.9500
C11-C12	1.391(3)
C11-H11	0.9500
C12-O4	1.368(3)
C13-O1	1.437(3)
C13-H13A	0.9800
C13-H13B	0.9800
C13-H13C	0.9800
C14-O2	1.431(3)
C14-H14A	0.9800
C14-H14B	0.9800
C14-H14C	0.9800
C15-O3	1.430(3)
C15-H15A	0.9800
C15-H15B	0.9800
C15-H15C	0.9800
C16-O4	1.430(3)
C16-H16A	0.9800
C16-H16B	0.9800
C16-H16C	0.9800
C17-C18	1.390(3)
C17-C22	1.404(3)
C17-C23	1.489(3)
C18-O5	1.370(3)
C18-C19	1.398(3)
C19-C20	1.370(4)
C19-Br2	1.905(3)
C19-H19	0.9500
C20-C21	1.387(4)
C20-H20	0.9500
C21-C22	1.392(4)
C21-H21	0.9500
C22-O6	1.368(3)
C23-C28	1.394(3)
C23-C24	1.399(3)

Anhang

C24-O7	1.369(3)
C24-C25	1.392(3)
C25-C26	1.382(3)
C25-H25	0.9500
C26-C27	1.382(3)
C26-H26	0.9500
C27-C28	1.390(3)
C27-Br2A	2.027(9)
C27-H27	0.9500
C28-O8	1.370(3)
C29-O5	1.448(3)
C29-H29A	0.9800
C29-H29B	0.9800
C29-H29C	0.9800
C30-O6	1.438(3)
C30-H30A	0.9800
C30-H30B	0.9800
C30-H30C	0.9800
C31-O7	1.437(3)
C31-H31A	0.9800
C31-H31B	0.9800
C31-H31C	0.9800
C32-O8	1.424(3)
C32-H32A	0.9800
C32-H32B	0.9800
C32-H32C	0.9800
C2-C1-C6	118.8(2)
C2-C1-C7	120.4(2)
C6-C1-C7	120.7(2)
O1-C2-C1	119.5(2)
O1-C2-C3	120.6(2)
C1-C2-C3	119.9(2)
C4-C3-C2	120.8(2)
C4-C3-Br1	119.83(17)
C2-C3-Br1	119.35(17)
C3-C4-C5	119.8(2)
C3-C4-H4	120.1

Anhang

C5-C4-H4	120.1
C4-C5-C6	119.7(2)
C4-C5-H5	120.1
C6-C5-H5	120.1
O2-C6-C5	124.3(2)
O2-C6-C1	114.8(2)
C5-C6-C1	120.9(2)
C12-C7-C8	118.5(2)
C12-C7-C1	120.6(2)
C8-C7-C1	120.9(2)
O3-C8-C9	124.1(2)
O3-C8-C7	114.9(2)
C9-C8-C7	121.0(2)
C10-C9-C8	118.8(2)
C10-C9-H9	120.6
C8-C9-H9	120.6
C9-C10-C11	121.8(2)
C9-C10-H10	119.1
C11-C10-H10	119.1
C10-C11-C12	118.6(2)
C10-C11-H11	120.7
C12-C11-H11	120.7
O4-C12-C11	123.9(2)
O4-C12-C7	114.8(2)
C11-C12-C7	121.3(2)
O1-C13-H13A	109.5
O1-C13-H13B	109.5
H13A-C13-H13B	109.5
O1-C13-H13C	109.5
H13A-C13-H13C	109.5
H13B-C13-H13C	109.5
O2-C14-H14A	109.5
O2-C14-H14B	109.5
H14A-C14-H14B	109.5
O2-C14-H14C	109.5
H14A-C14-H14C	109.5
H14B-C14-H14C	109.5

Anhang

O3-C15-H15A	109.5
O3-C15-H15B	109.5
H15A-C15-H15B	109.5
O3-C15-H15C	109.5
H15A-C15-H15C	109.5
H15B-C15-H15C	109.5
O4-C16-H16A	109.5
O4-C16-H16B	109.5
H16A-C16-H16B	109.5
O4-C16-H16C	109.5
H16A-C16-H16C	109.5
H16B-C16-H16C	109.5
C18-C17-C22	119.5(2)
C18-C17-C23	120.3(2)
C22-C17-C23	120.2(2)
O5-C18-C17	119.0(2)
O5-C18-C19	121.6(2)
C17-C18-C19	119.3(2)
C20-C19-C18	120.9(2)
C20-C19-Br2	120.08(19)
C18-C19-Br2	119.0(2)
C20-C19-H19	119.6
C18-C19-H19	119.6
Br2-C19-H19	0.7
C19-C20-C21	120.6(2)
C19-C20-H20	119.7
C21-C20-H20	119.7
C20-C21-C22	119.3(2)
C20-C21-H21	120.4
C22-C21-H21	120.4
O6-C22-C21	124.5(2)
O6-C22-C17	115.1(2)
C21-C22-C17	120.4(2)
C28-C23-C24	118.6(2)
C28-C23-C17	120.8(2)
C24-C23-C17	120.6(2)
O7-C24-C25	124.2(2)

Anhang

O7-C24-C23	114.7(2)
C25-C24-C23	121.1(2)
C26-C25-C24	118.6(2)
C26-C25-H25	120.7
C24-C25-H25	120.7
C27-C26-C25	121.9(2)
C27-C26-H26	119.0
C25-C26-H26	119.0
C26-C27-C28	118.9(2)
C26-C27-Br2A	120.5(3)
C28-C27-Br2A	120.6(3)
C26-C27-H27	120.5
C28-C27-H27	120.5
Br2A-C27-H27	2.7
O8-C28-C27	124.0(2)
O8-C28-C23	115.1(2)
C27-C28-C23	120.9(2)
O5-C29-H29A	109.5
O5-C29-H29B	109.5
H29A-C29-H29B	109.5
O5-C29-H29C	109.5
H29A-C29-H29C	109.5
H29B-C29-H29C	109.5
O6-C30-H30A	109.5
O6-C30-H30B	109.5
H30A-C30-H30B	109.5
O6-C30-H30C	109.5
H30A-C30-H30C	109.5
H30B-C30-H30C	109.5
O7-C31-H31A	109.5
O7-C31-H31B	109.5
H31A-C31-H31B	109.5
O7-C31-H31C	109.5
H31A-C31-H31C	109.5
H31B-C31-H31C	109.5
O8-C32-H32A	109.5
O8-C32-H32B	109.5

Anhang

H32A-C32-H32B	109.5
O8-C32-H32C	109.5
H32A-C32-H32C	109.5
H32B-C32-H32C	109.5
C2-O1-C13	113.85(17)
C6-O2-C14	117.92(19)
C8-O3-C15	117.40(19)
C12-O4-C16	117.09(18)
C18-O5-C29	115.78(19)
C22-O6-C30	117.9(2)
C24-O7-C31	117.12(19)
C28-O8-C32	117.41(19)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4: Anisotropic displacement parameters (\AA^2).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U	U^{12}
C1	0.0262(12)	0.0165(11)	0.0203(12)	0.0001(9)	0.0092(9)	0.0025(9)
C2	0.0252(12)	0.0179(11)	0.0198(11)	-0.0017(9)	0.0070(9)	0.0035(9)
C3	0.0289(12)	0.0187(11)	0.0228(12)	-0.0007(9)	0.0109(10)	-0.0014(10)
C4	0.0373(14)	0.0213(12)	0.0197(12)	0.0013(9)	0.0104(10)	0.0005(10)
C5	0.0327(13)	0.0253(12)	0.0192(12)	-0.0027(9)	0.0055(10)	-0.0026(10)
C6	0.0286(12)	0.0190(11)	0.0231(12)	-0.0038(9)	0.0090(10)	-0.0019(10)
C7	0.0236(11)	0.0192(11)	0.0181(11)	-0.0003(9)	0.0059(9)	-0.0020(9)
C8	0.0283(12)	0.0223(12)	0.0256(13)	0.0010(10)	0.0122(10)	0.0012(10)
C9	0.0328(13)	0.0208(12)	0.0282(13)	0.0046(10)	0.0110(11)	0.0033(10)
C10	0.0316(13)	0.0245(12)	0.0200(12)	0.0029(10)	0.0076(10)	-0.0022(10)
C11	0.0272(12)	0.0249(12)	0.0186(11)	-0.0015(9)	0.0087(10)	0.0001(10)
C12	0.0202(11)	0.0186(11)	0.0203(11)	-0.0021(9)	0.0023(9)	-0.0006(9)
C13	0.0283(13)	0.0225(12)	0.0222(12)	-0.0041(10)	0.0033(10)	-0.0011(10)
C14	0.0357(15)	0.0339(14)	0.0299(14)	-0.0046(11)	0.0031(11)	-0.0111(12)

Anhang

C15	0.081(2)	0.0328(16)	0.063(2)	0.0196(15)	0.0535(19)	0.0302(16)
C16	0.0447(15)	0.0279(13)	0.0297(14)	0.0012(11)	0.0187(12)	0.0133(12)
C17	0.0218(11)	0.0196(11)	0.0255(12)	-0.0059(10)	0.0016(9)	-0.0011(9)
C18	0.0237(12)	0.0223(12)	0.0265(13)	-0.0076(10)	0.0032(10)	-0.0038(10)
C19	0.0225(12)	0.0259(13)	0.0383(15)	-0.0124(11)	0.0083(11)	-0.0062(10)
C20	0.0220(12)	0.0256(13)	0.0472(16)	-0.0096(12)	0.0013(11)	0.0007(10)
C21	0.0276(13)	0.0250(13)	0.0355(15)	0.0000(11)	-0.0066(11)	0.0015(10)
C22	0.0260(12)	0.0225(12)	0.0275(13)	-0.0038(10)	0.0014(10)	-0.0027(10)
C23	0.0217(11)	0.0230(12)	0.0166(11)	0.0011(9)	0.0034(9)	0.0015(9)
C24	0.0245(12)	0.0238(12)	0.0179(11)	0.0017(9)	0.0052(9)	-0.0015(10)
C25	0.0298(13)	0.0224(12)	0.0214(12)	0.0035(9)	0.0068(10)	0.0052(10)
C26	0.0237(12)	0.0314(13)	0.0210(12)	0.0058(10)	0.0068(10)	0.0043(10)
C27	0.0217(11)	0.0275(13)	0.0184(12)	0.0020(10)	0.0033(9)	-0.0017(10)
C28	0.0248(12)	0.0211(12)	0.0185(11)	0.0018(9)	0.0025(9)	0.0011(9)
C29	0.0393(15)	0.0331(15)	0.0306(14)	0.0033(11)	0.0096(12)	-0.0006(12)
C30	0.0448(16)	0.0432(17)	0.0260(14)	0.0094(12)	-0.0052(12)	-0.0076(13)
C31	0.0378(15)	0.0206(13)	0.0414(16)	-0.0015(11)	0.0040(12)	-0.0017(11)
C32	0.0323(14)	0.0245(13)	0.0294(14)	-0.0010(10)	0.0030(11)	-0.0063(11)
O1	0.0241(8)	0.0231(8)	0.0206(8)	-0.0014(7)	0.0050(7)	0.0019(7)
O2	0.0336(10)	0.0300(9)	0.0242(9)	-0.0016(7)	0.0056(7)	-0.0130(8)
O3	0.0559(12)	0.0248(9)	0.0411(11)	0.0122(8)	0.0337(10)	0.0179(9)
O4	0.0317(9)	0.0244(9)	0.0202(8)	0.0011(7)	0.0088(7)	0.0087(7)
O5	0.0264(9)	0.0335(10)	0.0253(9)	-0.0004(7)	0.0049(7)	-0.0045(7)
O6	0.0327(10)	0.0342(10)	0.0243(9)	0.0052(8)	0.0014(7)	-0.0007(8)
O7	0.0262(9)	0.0204(8)	0.0314(9)	-0.0021(7)	0.0043(7)	-0.0029(7)
O8	0.0245(9)	0.0208(8)	0.0370(10)	-0.0046(7)	0.0022(7)	-0.0012(7)
Br1	0.03600(15)	0.02941(14)	0.02731(14)	0.00243(10)	0.01273(10)	-0.00893(11)
Br2	0.02683(15)	0.02846(15)	0.04752(18)	-0.01433(12)	0.01942(12)	-0.00810(11)
Br2A	0.038(4)	0.072(6)	0.049(5)	0.002(4)	0.002(3)	0.000(4)

Table 5: Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2).

	x	y	z	U(eq)	Occupancy
H4	1.2353	0.3173	0.7260	0.031	1
H5	1.4027	0.3796	0.7194	0.031	1
H9	1.1114	0.5369	0.2180	0.032	1
H10	1.2338	0.5009	0.1070	0.030	1
H11	1.3511	0.4168	0.1515	0.028	1
H13A	1.1178	0.3177	0.2815	0.037	1
H13B	0.9655	0.3087	0.2456	0.037	1
H13C	1.0522	0.2721	0.3437	0.037	1
H14A	1.4805	0.4723	0.6958	0.051	1
H14B	1.5788	0.4838	0.6229	0.051	1
H14C	1.5717	0.4221	0.6749	0.051	1
H15A	1.0845	0.5756	0.3839	0.079	1
H15B	0.9768	0.5514	0.4381	0.079	1
H15C	0.9626	0.5425	0.3106	0.079	1
H16A	1.3294	0.3141	0.1861	0.049	1
H16B	1.4372	0.2835	0.2797	0.049	1
H16C	1.4709	0.3404	0.2232	0.049	1
H19	0.9234	0.1411	0.3975	0.035	0.041(1)
H20	1.0206	0.0916	0.5543	0.040	1
H21	0.9096	0.0735	0.6863	0.039	1
H25	0.3879	0.2821	0.5113	0.029	1
H26	0.2170	0.2186	0.4589	0.030	1
H27	0.2507	0.1230	0.4259	0.027	0.959(1)
H29A	0.6891	0.2627	0.3754	0.051	1
H29B	0.6860	0.2516	0.2505	0.051	1
H29C	0.8166	0.2428	0.3436	0.051	1
H30A	0.7617	0.0451	0.7755	0.061	1
H30B	0.6712	0.0833	0.8291	0.061	1
H30C	0.8065	0.1077	0.8198	0.061	1
H31A	0.5651	0.3320	0.4935	0.052	1
H31B	0.7008	0.3347	0.5822	0.052	1
H31C	0.5731	0.3207	0.6193	0.052	1

Anhang

H32A	0.3261	0.0316	0.4618	0.044	1
H32B	0.4073	-0.0030	0.3938	0.044	1
H32C	0.3152	0.0480	0.3375	0.044	1

Table 6: Torsion angles [°].

C6-C1-C2-O1	175.5(2)
C7-C1-C2-O1	-4.1(3)
C6-C1-C2-C3	-1.1(3)
C7-C1-C2-C3	179.4(2)
O1-C2-C3-C4	-176.2(2)
C1-C2-C3-C4	0.4(3)
O1-C2-C3-Br1	3.5(3)
C1-C2-C3-Br1	-179.96(17)
C2-C3-C4-C5	0.5(4)
Br1-C3-C4-C5	-179.12(18)
C3-C4-C5-C6	-0.7(4)
C4-C5-C6-O2	-179.5(2)
C4-C5-C6-C1	0.0(4)
C2-C1-C6-O2	-179.6(2)
C7-C1-C6-O2	0.0(3)
C2-C1-C6-C5	0.9(3)
C7-C1-C6-C5	-179.5(2)
C2-C1-C7-C12	-99.0(3)
C6-C1-C7-C12	81.5(3)
C2-C1-C7-C8	81.5(3)
C6-C1-C7-C8	-98.0(3)
C12-C7-C8-O3	179.2(2)
C1-C7-C8-O3	-1.3(3)
C12-C7-C8-C9	-0.4(3)
C1-C7-C8-C9	179.1(2)
O3-C8-C9-C10	-179.9(2)
C7-C8-C9-C10	-0.3(4)
C8-C9-C10-C11	0.9(4)

Anhang

C9-C10-C11-C12	-0.7(4)
C10-C11-C12-O4	-179.8(2)
C10-C11-C12-C7	0.0(3)
C8-C7-C12-O4	-179.7(2)
C1-C7-C12-O4	0.8(3)
C8-C7-C12-C11	0.6(3)
C1-C7-C12-C11	-179.0(2)
C22-C17-C18-O5	176.0(2)
C23-C17-C18-O5	-4.6(3)
C22-C17-C18-C19	-0.4(3)
C23-C17-C18-C19	179.0(2)
O5-C18-C19-C20	-175.6(2)
C17-C18-C19-C20	0.6(4)
O5-C18-C19-Br2	3.9(3)
C17-C18-C19-Br2	-179.90(17)
C18-C19-C20-C21	-0.1(4)
Br2-C19-C20-C21	-179.61(19)
C19-C20-C21-C22	-0.6(4)
C20-C21-C22-O6	-178.3(2)
C20-C21-C22-C17	0.9(4)
C18-C17-C22-O6	178.9(2)
C23-C17-C22-O6	-0.5(3)
C18-C17-C22-C21	-0.4(3)
C23-C17-C22-C21	-179.8(2)
C18-C17-C23-C28	101.9(3)
C22-C17-C23-C28	-78.8(3)
C18-C17-C23-C24	-78.7(3)
C22-C17-C23-C24	100.7(3)
C28-C23-C24-O7	179.75(19)
C17-C23-C24-O7	0.3(3)
C28-C23-C24-C25	0.3(3)
C17-C23-C24-C25	-179.2(2)
O7-C24-C25-C26	-178.7(2)
C23-C24-C25-C26	0.7(3)
C24-C25-C26-C27	-0.9(3)
C25-C26-C27-C28	0.1(3)
C25-C26-C27-Br2A	176.9(3)

Anhang

C26-C27-C28-O8	-177.9(2)
Br2A-C27-C28-O8	5.3(4)
C26-C27-C28-C23	0.9(3)
Br2A-C27-C28-C23	-175.9(3)
C24-C23-C28-O8	177.8(2)
C17-C23-C28-O8	-2.7(3)
C24-C23-C28-C27	-1.1(3)
C17-C23-C28-C27	178.3(2)
C1-C2-O1-C13	88.3(2)
C3-C2-O1-C13	-95.1(2)
C5-C6-O2-C14	-9.4(3)
C1-C6-O2-C14	171.1(2)
C9-C8-O3-C15	-4.0(4)
C7-C8-O3-C15	176.4(3)
C11-C12-O4-C16	-20.9(3)
C7-C12-O4-C16	159.3(2)
C17-C18-O5-C29	105.3(2)
C19-C18-O5-C29	-78.5(3)
C21-C22-O6-C30	7.3(3)
C17-C22-O6-C30	-172.0(2)
C25-C24-O7-C31	-3.6(3)
C23-C24-O7-C31	177.0(2)
C27-C28-O8-C32	-1.1(3)
C23-C28-O8-C32	180.0(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

7.1.2 Kristallstrukturdaten des Dibenzofurans 100

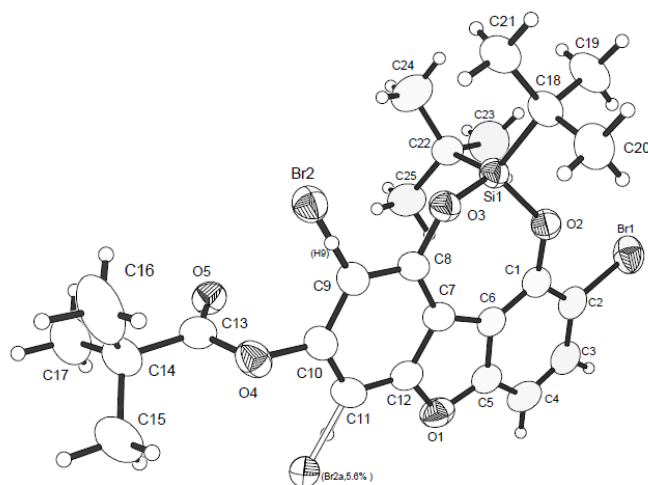


Abb. 14: Kristallstrukturbild des Dibenzofurans **100**.

Gemessen wurde eine Restelektronendichte als Fehlordnungsposition für Br2 (Position Br2a, Besetzung 0.056).

Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.36 x 0.18 x 0.11 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 8.4476(3) Å	α = 90°.
	b = 21.3795(8) Å	β = 103.858(3)°.
	c = 15.1454(6) Å	γ = 90°.
Volume	2655.72(17) Å ³	
Cell determination	13124 peaks with Theta 1.6 to 25°.	
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₀ Br ₂ O ₅ Si ₁	
Formula weight	598.40	
Density (calculated)	1.497 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.130 mm ⁻¹	
F(000)	1216	
Data collection:		

Anhang

Diffractionmeter type	STOE IPDS 2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	1.68 to 26.74°.
Index ranges	-10<=h<=10, -26<=k<=26, -19<=l<=19
Data collection software	STOE X-Area
Cell refinement software	STOE X-Area
Data reduction software	STOE X-Area

Solution and refinement:

Reflections collected	22632
Independent reflections	5547 [R(int) = 0.0746]
Completeness to theta = 25.00°	98.5 %
Observed reflections	3118 [I > 2(I)]
Reflections used for refinement	5547
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.8156 and 0.4845
Largest diff. peak and hole	0.802 and -0.691 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, riding model
Programs used	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) DIAMOND 3.2 (Crystal Impact) STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	5547 / 0 / 311
Goodness-of-fit on F ²	0.810
R index (all data)	wR2 = 0.0933
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0406

Anhang

Table 2: Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2).
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)	Occupancy
C1	0.2138(4)	-0.10998(18)	0.1830(3)	0.0443(9)	1
C2	0.1420(4)	-0.0922(2)	0.2527(3)	0.0500(10)	1
C3	0.0838(5)	-0.0314(2)	0.2569(3)	0.0534(10)	1
C4	0.0939(5)	0.0132(2)	0.1934(3)	0.0563(11)	1
C5	0.1642(4)	-0.00544(19)	0.1238(3)	0.0468(9)	1
C6	0.2236(4)	-0.06547(17)	0.1179(2)	0.0412(8)	1
C7	0.2837(4)	-0.06652(17)	0.0359(3)	0.0420(8)	1
C8	0.3540(4)	-0.11225(17)	-0.0094(2)	0.0395(8)	1
C9	0.3977(4)	-0.09514(17)	-0.0890(2)	0.0408(8)	1
C10	0.3663(4)	-0.03445(18)	-0.1229(3)	0.0449(9)	1
C11	0.2963(4)	0.01154(19)	-0.0801(3)	0.0474(9)	1
C12	0.2565(4)	-0.00655(18)	-0.0013(3)	0.0447(9)	1
C13	0.3050(4)	-0.03345(17)	-0.2830(3)	0.0427(9)	1
C14	0.3609(4)	-0.0095(2)	-0.3651(3)	0.0493(10)	1
C15	0.4170(8)	0.0574(3)	-0.3505(4)	0.0918(18)	1
C16	0.5018(7)	-0.0515(3)	-0.3753(4)	0.103(2)	1
C17	0.2208(6)	-0.0154(3)	-0.4480(3)	0.0738(14)	1
C18	0.4639(5)	-0.2693(2)	0.1456(3)	0.0509(10)	1
C19	0.4077(6)	-0.3151(2)	0.2112(3)	0.0700(14)	1
C20	0.6104(5)	-0.2314(2)	0.2000(3)	0.0654(12)	1
C21	0.5211(5)	-0.3066(2)	0.0719(3)	0.0591(12)	1
C22	0.0926(5)	-0.23913(19)	0.0331(3)	0.0491(9)	1
C23	-0.0026(6)	-0.2599(3)	0.1034(4)	0.0847(16)	1
C24	0.1040(6)	-0.2927(2)	-0.0308(4)	0.0765(14)	1
C25	-0.0034(5)	-0.1853(2)	-0.0204(4)	0.0695(13)	1
O1	0.1836(3)	0.03119(12)	0.05204(19)	0.0515(7)	1
O2	0.2790(3)	-0.16859(12)	0.18195(17)	0.0466(6)	1
O3	0.3841(3)	-0.17077(11)	0.02448(17)	0.0415(6)	1
O4	0.4124(3)	-0.01740(12)	-0.20325(18)	0.0478(6)	1
O5	0.1849(3)	-0.06350(12)	-0.28442(17)	0.0448(6)	1
Si1	0.30033(13)	-0.21189(5)	0.09480(7)	0.0418(2)	1

Anhang

Br1	0.12092(5)	-0.15093(3)	0.34284(3)	0.06486(16)	1
Br2	0.49496(5)	-0.15493(2)	-0.15063(3)	0.04492(13)	0.944(1)
Br2A	0.2653(7)	0.0897(3)	-0.1297(4)	0.038(2)	0.056(1)

Table 3: Bond lengths [Å] and angles [°].

C1-O2	1.371(4)	C15-H15A	0.9800
C1-C6	1.388(5)	C15-H15B	0.9800
C1-C2	1.390(5)	C15-H15C	0.9800
C2-C3	1.397(6)	C16-H16A	0.9800
C2-Br1	1.895(4)	C16-H16B	0.9800
C3-C4	1.371(6)	C16-H16C	0.9800
C3-H3	0.9500	C17-H17A	0.9800
C4-C5	1.387(5)	C17-H17B	0.9800
C4-H4	0.9500	C17-H17C	0.9800
C5-O1	1.381(5)	C18-C21	1.540(5)
C5-C6	1.389(5)	C18-C20	1.542(6)
C6-C7	1.450(5)	C18-C19	1.549(6)
C7-C12	1.397(5)	C18-Si1	1.871(4)
C7-C8	1.405(5)	C19-H19A	0.9602
C8-O3	1.353(4)	C19-H19B	0.9605
C8-C9	1.392(5)	C19-H19C	0.9602
C9-C10	1.397(5)	C20-H20A	0.9800
C9-Br2	1.883(4)	C20-H20B	0.9800
C9-H9	0.9500	C20-H20C	0.9800
C10-C11	1.386(5)	C21-H21A	0.9800
C10-O4	1.411(4)	C21-H21B	0.9800
C11-C12	1.370(5)	C21-H21C	0.9800
C11-Br2A	1.825(7)	C22-C24	1.518(6)
C11-H11	0.9500	C22-C25	1.525(6)
C12-O1	1.387(4)	C22-C23	1.546(6)
C13-O5	1.197(4)	C22-Si1	1.873(4)
C13-O4	1.369(5)	C23-H23A	0.9800
C13-C14	1.522(5)	C23-H23B	0.9800
C14-C15	1.506(6)	C23-H23C	0.9800
C14-C17	1.510(6)	C24-H24A	0.9800
C14-C16	1.529(6)	C24-H24B	0.9800

Anhang

C24-H24C	0.9800	C11-C10-C9	123.5(3)
C25-H25A	0.9800	C11-C10-O4	117.2(3)
C25-H25B	0.9800	C9-C10-O4	119.3(3)
C25-H25C	0.9800	C12-C11-C10	115.4(4)
O2-Si1	1.657(3)	C12-C11-Br2A	125.2(4)
O3-Si1	1.664(3)	C10-C11-Br2A	119.4(4)
		C12-C11-H11	122.3
O2-C1-C6	121.7(3)	C10-C11-H11	122.3
O2-C1-C2	120.6(4)	Br2A-C11-H11	2.9
C6-C1-C2	117.6(4)	C11-C12-O1	125.4(4)
C1-C2-C3	120.8(4)	C11-C12-C7	124.0(3)
C1-C2-Br1	119.9(3)	O1-C12-C7	110.6(3)
C3-C2-Br1	119.3(3)	O5-C13-O4	122.0(3)
C4-C3-C2	122.3(4)	O5-C13-C14	126.4(4)
C4-C3-H3	118.9	O4-C13-C14	111.5(3)
C2-C3-H3	118.9	C15-C14-C17	111.0(4)
C3-C4-C5	116.3(4)	C15-C14-C13	110.3(4)
C3-C4-H4	121.9	C17-C14-C13	108.4(3)
C5-C4-H4	121.9	C15-C14-C16	110.4(4)
O1-C5-C4	126.0(4)	C17-C14-C16	109.9(4)
O1-C5-C6	111.2(3)	C13-C14-C16	106.6(3)
C4-C5-C6	122.8(4)	C14-C15-H15A	109.5
C1-C6-C5	120.3(3)	C14-C15-H15B	109.5
C1-C6-C7	133.7(3)	H15A-C15-H15B	109.5
C5-C6-C7	106.0(3)	C14-C15-H15C	109.5
C12-C7-C8	119.3(3)	H15A-C15-H15C	109.5
C12-C7-C6	105.9(3)	H15B-C15-H15C	109.5
C8-C7-C6	134.8(3)	C14-C16-H16A	109.5
O3-C8-C9	120.5(3)	C14-C16-H16B	109.5
O3-C8-C7	121.4(3)	H16A-C16-H16B	109.5
C9-C8-C7	118.1(3)	C14-C16-H16C	109.5
C8-C9-C10	119.7(3)	H16A-C16-H16C	109.5
C8-C9-Br2	119.2(3)	H16B-C16-H16C	109.5
C10-C9-Br2	121.0(3)	C14-C17-H17A	109.5
C8-C9-H9	120.1	C14-C17-H17B	109.5
C10-C9-H9	120.1	H17A-C17-H17B	109.5
Br2-C9-H9	1.4	C14-C17-H17C	109.5

Anhang

H17A-C17-H17C	109.5	H23B-C23-H23C	109.5
H17B-C17-H17C	109.5	C22-C24-H24A	109.5
C21-C18-C20	108.0(3)	C22-C24-H24B	109.5
C21-C18-C19	109.6(4)	H24A-C24-H24B	109.5
C20-C18-C19	108.6(4)	C22-C24-H24C	109.5
C21-C18-Si1	111.8(3)	H24A-C24-H24C	109.5
C20-C18-Si1	107.1(3)	H24B-C24-H24C	109.5
C19-C18-Si1	111.6(3)	C22-C25-H25A	109.5
C18-C19-H19A	109.2	C22-C25-H25B	109.5
C18-C19-H19B	109.3	H25A-C25-H25B	109.5
H19A-C19-H19B	109.5	C22-C25-H25C	109.5
C18-C19-H19C	110.0	H25A-C25-H25C	109.5
H19A-C19-H19C	109.3	H25B-C25-H25C	109.5
H19B-C19-H19C	109.5	C5-O1-C12	106.4(3)
C18-C20-H20A	109.5	C1-O2-Si1	129.9(2)
C18-C20-H20B	109.5	C8-O3-Si1	131.4(2)
H20A-C20-H20B	109.5	C13-O4-C10	115.8(3)
C18-C20-H20C	109.5	O2-Si1-O3	111.02(13)
H20A-C20-H20C	109.5	O2-Si1-C18	104.45(16)
H20B-C20-H20C	109.5	O3-Si1-C18	102.96(15)
C18-C21-H21A	109.5	O2-Si1-C22	107.69(16)
C18-C21-H21B	109.5	O3-Si1-C22	109.64(16)
H21A-C21-H21B	109.5	C18-Si1-C22	120.86(19)
C18-C21-H21C	109.5		
H21A-C21-H21C	109.5		
H21B-C21-H21C	109.5		
C24-C22-C25	109.8(4)		
C24-C22-C23	110.3(4)		
C25-C22-C23	106.5(4)		
C24-C22-Si1	111.0(3)		
C25-C22-Si1	110.2(3)		
C23-C22-Si1	109.0(3)		
C22-C23-H23A	109.5		
C22-C23-H23B	109.5		
H23A-C23-H23B	109.5		
C22-C23-H23C	109.5		
H23A-C23-H23C	109.5		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4: Anisotropic displacement parameters (\AA^2).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	0.0362(18)	0.048(2)	0.044(2)	-0.0060(18)	0.0017(16)	0.0070(16)
C2	0.043(2)	0.060(3)	0.044(2)	-0.011(2)	0.0033(17)	0.0060(19)
C3	0.047(2)	0.063(3)	0.048(2)	-0.015(2)	0.0079(19)	0.0091(19)
C4	0.051(2)	0.052(3)	0.064(3)	-0.019(2)	0.010(2)	0.0041(19)
C5	0.043(2)	0.044(2)	0.048(2)	-0.0082(19)	0.0002(17)	0.0005(17)
C6	0.0362(18)	0.043(2)	0.041(2)	-0.0067(18)	0.0015(15)	0.0018(16)
C7	0.0374(18)	0.037(2)	0.049(2)	-0.0026(17)	0.0035(16)	0.0002(15)
C8	0.0356(18)	0.035(2)	0.044(2)	0.0006(17)	0.0035(16)	0.0007(15)
C9	0.0343(17)	0.042(2)	0.042(2)	0.0026(17)	0.0015(15)	-0.0018(15)
C10	0.0409(19)	0.045(2)	0.045(2)	0.0049(18)	0.0033(17)	-0.0061(17)
C11	0.043(2)	0.037(2)	0.056(2)	0.0046(19)	-0.0001(18)	-0.0013(16)
C12	0.0416(19)	0.039(2)	0.049(2)	-0.0067(18)	0.0019(17)	0.0011(16)
C13	0.0371(19)	0.039(2)	0.052(2)	0.0012(18)	0.0098(17)	0.0020(16)
C14	0.041(2)	0.052(2)	0.054(2)	0.013(2)	0.0079(18)	-0.0019(17)
C15	0.116(4)	0.080(4)	0.069(3)	0.021(3)	0.001(3)	-0.046(3)
C16	0.096(4)	0.134(5)	0.100(4)	0.059(4)	0.066(4)	0.051(4)
C17	0.064(3)	0.096(4)	0.058(3)	0.013(3)	0.007(2)	-0.025(3)
C18	0.054(2)	0.054(2)	0.049(2)	0.010(2)	0.0196(19)	0.0159(19)
C19	0.076(3)	0.071(3)	0.070(3)	0.028(3)	0.030(3)	0.027(2)
C20	0.052(2)	0.081(3)	0.062(3)	0.005(3)	0.009(2)	0.016(2)
C21	0.064(3)	0.056(3)	0.063(3)	0.012(2)	0.027(2)	0.019(2)
C22	0.048(2)	0.045(2)	0.054(2)	-0.002(2)	0.0113(19)	0.0000(18)
C23	0.061(3)	0.102(4)	0.095(4)	-0.001(3)	0.027(3)	-0.017(3)
C24	0.063(3)	0.073(3)	0.087(4)	-0.027(3)	0.005(3)	-0.008(3)
C25	0.051(2)	0.060(3)	0.085(3)	-0.009(3)	-0.009(2)	0.001(2)
O1	0.0507(15)	0.0412(16)	0.0591(17)	-0.0092(14)	0.0065(13)	0.0053(12)
O2	0.0520(14)	0.0469(17)	0.0413(14)	-0.0003(12)	0.0120(12)	0.0109(12)

Anhang

O3	0.0437(13)	0.0389(15)	0.0423(14)	0.0014(11)	0.0110(11)	0.0045(11)
O4	0.0431(13)	0.0486(16)	0.0479(15)	0.0097(13)	0.0031(12)	-0.0086(12)
O5	0.0400(13)	0.0469(16)	0.0480(15)	-0.0041(13)	0.0114(11)	-0.0052(12)
Si1	0.0436(5)	0.0420(6)	0.0401(5)	0.0018(5)	0.0105(4)	0.0066(5)
Br1	0.0650(3)	0.0854(4)	0.0472(3)	0.0025(2)	0.0192(2)	0.0179(2)
Br2	0.0449(2)	0.0465(2)	0.0448(2)	0.0044(2)	0.01374(17)	0.00600(19)

Table 5: Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2).

	x	y	z	U(eq)	Occupancy
H3	0.0356	-0.0205	0.3054	0.064	1
H4	0.0550	0.0546	0.1970	0.068	1
H9	0.4488	-0.1246	-0.1202	0.049	0.056(1)
H11	0.2773	0.0528	-0.1037	0.057	0.944(1)
H15A	0.4411	0.0737	-0.4063	0.138	1
H15B	0.5155	0.0594	-0.3008	0.138	1
H15C	0.3308	0.0827	-0.3347	0.138	1
H16A	0.4653	-0.0951	-0.3813	0.154	1
H16B	0.5925	-0.0471	-0.3215	0.154	1
H16C	0.5379	-0.0392	-0.4296	0.154	1
H17A	0.1298	0.0107	-0.4403	0.111	1
H17B	0.1855	-0.0592	-0.4555	0.111	1
H17C	0.2562	-0.0017	-0.5020	0.111	1
H19A	0.3227	-0.3414	0.1770	0.105	1
H19B	0.3669	-0.2916	0.2552	0.105	1
H19C	0.4975	-0.3406	0.2420	0.105	1
H20A	0.6995	-0.2599	0.2271	0.098	1
H20B	0.5775	-0.2079	0.2482	0.098	1
H20C	0.6473	-0.2022	0.1592	0.098	1
H21A	0.5465	-0.2776	0.0271	0.089	1
H21B	0.4343	-0.3352	0.0416	0.089	1
H21C	0.6188	-0.3307	0.1001	0.089	1
H23A	-0.1089	-0.2767	0.0716	0.127	1
H23B	-0.0187	-0.2238	0.1403	0.127	1

Anhang

H23C	0.0594	-0.2922	0.1430	0.127	1
H24A	-0.0059	-0.3056	-0.0632	0.115	1
H24B	0.1604	-0.3281	0.0043	0.115	1
H24C	0.1651	-0.2791	-0.0749	0.115	1
H25A	0.0531	-0.1702	-0.0657	0.104	1
H25B	-0.0123	-0.1511	0.0214	0.104	1
H25C	-0.1127	-0.1998	-0.0511	0.104	1

Table 6: Torsion angles [°].

O2-C1-C2-C3	176.3(3)
C6-C1-C2-C3	-0.7(6)
O2-C1-C2-Br1	-4.1(5)
C6-C1-C2-Br1	178.9(3)
C1-C2-C3-C4	0.2(6)
Br1-C2-C3-C4	-179.4(3)
C2-C3-C4-C5	0.5(6)
C3-C4-C5-O1	178.6(3)
C3-C4-C5-C6	-0.8(6)
O2-C1-C6-C5	-176.5(3)
C2-C1-C6-C5	0.5(5)
O2-C1-C6-C7	5.2(6)
C2-C1-C6-C7	-177.9(4)
O1-C5-C6-C1	-179.2(3)
C4-C5-C6-C1	0.3(6)
O1-C5-C6-C7	-0.4(4)
C4-C5-C6-C7	179.1(4)
C1-C6-C7-C12	178.9(4)
C5-C6-C7-C12	0.3(4)
C1-C6-C7-C8	0.2(7)
C5-C6-C7-C8	-178.3(4)
C12-C7-C8-O3	179.3(3)
C6-C7-C8-O3	-2.2(6)
C12-C7-C8-C9	1.6(5)
C6-C7-C8-C9	-179.9(4)
O3-C8-C9-C10	-179.8(3)
C7-C8-C9-C10	-2.0(5)

Anhang

O3-C8-C9-Br2	1.4(4)
C7-C8-C9-Br2	179.2(2)
C8-C9-C10-C11	1.8(5)
Br2-C9-C10-C11	-179.4(3)
C8-C9-C10-O4	179.5(3)
Br2-C9-C10-O4	-1.7(5)
C9-C10-C11-C12	-0.9(5)
O4-C10-C11-C12	-178.7(3)
C9-C10-C11-Br2A	178.7(4)
O4-C10-C11-Br2A	0.9(5)
C10-C11-C12-O1	-179.1(3)
Br2A-C11-C12-O1	1.4(6)
C10-C11-C12-C7	0.5(6)
Br2A-C11-C12-C7	-179.1(4)
C8-C7-C12-C11	-0.9(6)
C6-C7-C12-C11	-179.8(3)
C8-C7-C12-O1	178.7(3)
C6-C7-C12-O1	-0.1(4)
O5-C13-C14-C15	135.9(4)
O4-C13-C14-C15	-45.2(5)
O5-C13-C14-C17	14.0(6)
O4-C13-C14-C17	-167.1(4)
O5-C13-C14-C16	-104.3(5)
O4-C13-C14-C16	74.6(5)
C4-C5-O1-C12	-179.1(4)
C6-C5-O1-C12	0.4(4)
C11-C12-O1-C5	179.5(4)
C7-C12-O1-C5	-0.1(4)
C6-C1-O2-Si1	-31.5(5)
C2-C1-O2-Si1	151.7(3)
C9-C8-O3-Si1	-158.1(3)
C7-C8-O3-Si1	24.3(5)
O5-C13-O4-C10	-4.6(5)
C14-C13-O4-C10	176.5(3)
C11-C10-O4-C13	-99.0(4)
C9-C10-O4-C13	83.1(4)
C1-O2-Si1-O3	48.9(3)

Anhang

C1-O2-Si1-C18	159.2(3)
C1-O2-Si1-C22	-71.2(3)
C8-O3-Si1-O2	-44.7(3)
C8-O3-Si1-C18	-156.0(3)
C8-O3-Si1-C22	74.2(3)
C21-C18-Si1-O2	-170.3(3)
C20-C18-Si1-O2	-52.3(3)
C19-C18-Si1-O2	66.5(4)
C21-C18-Si1-O3	-54.3(3)
C20-C18-Si1-O3	63.8(3)
C19-C18-Si1-O3	-177.4(3)
C21-C18-Si1-C22	68.4(3)
C20-C18-Si1-C22	-173.6(3)
C19-C18-Si1-C22	-54.8(4)
C24-C22-Si1-O2	-164.4(3)
C25-C22-Si1-O2	73.8(3)
C23-C22-Si1-O2	-42.8(3)
C24-C22-Si1-O3	74.7(4)
C25-C22-Si1-O3	-47.1(3)
C23-C22-Si1-O3	-163.7(3)
C24-C22-Si1-C18	-44.6(4)
C25-C22-Si1-C18	-166.5(3)
C23-C22-Si1-C18	76.9(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

7.1.3 Kristallstrukturdaten des Dibenzofurans 64

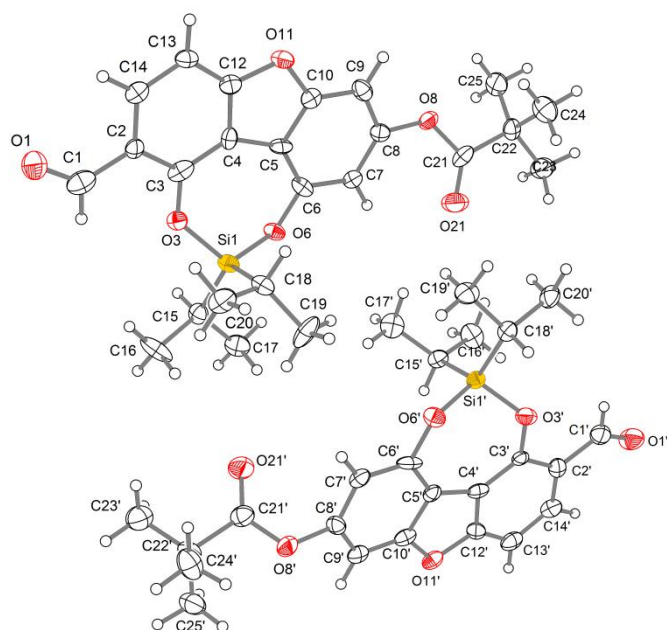


Abb. 15: Kristallstrukturbild des Dibenzofurans **64**.

Habitus, colour	plate, colorless
Crystal size	0.28 x 0.24 x 0.06 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ Z = 4
Unit cell dimensions	a = 6.8386(5) Å α = 90°.
	b = 11.8167(6) Å β = 91.641(6)°.
	c = 27.518(2) Å γ = 90°.
Volume	2222.8(3) Å ³
Cell determination	7761 peaks with Theta 1.5 to 25°.
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₈ O ₆ Si ₁
Formula weight	440.55
Density (calculated)	1.316 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.144 mm ⁻¹
F(000)	936
Data collection:	

Anhang

Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	1.48 to 25.00°.
Index ranges	-8<=h<=8, -14<=k<=14, -32<=l<=29
Data collection software	STOE X-Area
Cell refinement software	STOE X-Area
Data reduction software	STOE X-Area

Solution and refinement:

Reflections collected	13532
Independent reflections	7790 [R(int) = 0.0726]
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %
Observed reflections	3471 [I>2(I)]
Reflections used for refinement	7790
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9996 and 0.9403
Flack parameter (absolute struct.)	0.10(19)
Largest diff. peak and hole	0.178 and -0.199 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, constr. ref.
Programs used	SIR2008 (Giacovazzo et al, 2008) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) DIAMOND 3.2 STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	7790 / 1 / 573
Goodness-of-fit on F ²	0.578
R index (all data)	wR2 = 0.0621
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0395

Anhang

Table 2: Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2).
 $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$	Occupancy
Si1	0.9608(3)	0.25169(13)	0.83234(7)	0.0246(4)	1
O1	0.9787(6)	-0.1251(4)	0.95664(14)	0.0410(11)	1
O3	1.0357(5)	0.1324(3)	0.85933(13)	0.0229(9)	1
O6	1.0613(5)	0.2635(3)	0.77775(14)	0.0230(10)	1
O8	1.0527(6)	0.1751(3)	0.60551(14)	0.0311(11)	1
O11	0.9905(5)	-0.1115(3)	0.72527(14)	0.0247(10)	1
O21	0.9606(5)	0.3588(3)	0.60895(12)	0.0478(10)	1
C1	0.9922(9)	-0.0477(5)	0.9259(2)	0.0350(17)	1
C2	0.9918(8)	-0.0668(5)	0.8732(2)	0.0215(14)	1
C3	1.0130(9)	0.0262(5)	0.8416(2)	0.0277(16)	1
C4	1.0076(8)	0.0038(5)	0.7917(2)	0.0216(15)	1
C5	1.0212(8)	0.0730(5)	0.7491(2)	0.0211(14)	1
C6	1.0448(8)	0.1886(5)	0.7404(2)	0.0211(14)	1
C7	1.0515(8)	0.2263(5)	0.6922(2)	0.0206(14)	1
C8	1.0379(8)	0.1478(4)	0.6551(2)	0.0217(14)	1
C9	1.0161(8)	0.0326(5)	0.6618(2)	0.0265(15)	1
C10	1.0101(8)	-0.0009(5)	0.7099(2)	0.0216(14)	1
C12	0.9923(8)	-0.1076(5)	0.7761(2)	0.0242(15)	1
C13	0.9714(8)	-0.2009(5)	0.8056(2)	0.0226(14)	1
C14	0.9751(7)	-0.1775(5)	0.8548(2)	0.0231(14)	1
C15	1.0628(9)	0.3662(5)	0.8707(2)	0.0258(14)	1
C16	0.9665(9)	0.3671(6)	0.9213(2)	0.0460(19)	1
C17	1.0640(8)	0.4841(5)	0.8470(2)	0.0340(16)	1
C18	0.6903(8)	0.2402(5)	0.8220(2)	0.0282(15)	1
C19	0.5959(8)	0.3513(5)	0.8041(2)	0.0443(18)	1
C20	0.5795(8)	0.1926(5)	0.8643(2)	0.0361(16)	1
C21	1.0049(7)	0.2770(5)	0.5855(2)	0.0296(14)	1
C22	1.0127(7)	0.2710(5)	0.53025(18)	0.0259(13)	1
C23	1.0007(7)	0.3918(4)	0.51001(18)	0.0380(15)	1
C24	0.8376(7)	0.2028(4)	0.51142(19)	0.0403(14)	1
C25	1.2070(7)	0.2145(4)	0.5154(2)	0.0355(14)	1

Anhang

Si1'	0.5379(2)	0.63250(13)	0.67031(6)	0.0220(4)	1
O1'	0.5123(6)	0.9793(3)	0.53287(15)	0.0420(12)	1
O3'	0.4511(5)	0.7450(3)	0.63930(15)	0.0271(11)	1
O6'	0.4415(5)	0.6269(4)	0.72555(13)	0.0262(10)	1
O8'	0.4288(5)	0.7462(3)	0.89297(15)	0.0326(10)	1
O11'	0.5055(5)	1.0144(3)	0.76409(14)	0.0243(10)	1
O21'	0.6723(4)	0.6165(3)	0.89828(11)	0.0456(9)	1
C1'	0.4931(9)	0.9129(5)	0.5662(2)	0.0327(16)	1
C2'	0.4961(8)	0.9416(5)	0.6177(2)	0.0236(14)	1
C3'	0.4802(8)	0.8573(5)	0.6531(2)	0.0200(14)	1
C4'	0.4855(8)	0.8866(5)	0.7021(2)	0.0208(14)	1
C5'	0.4726(8)	0.8243(5)	0.7469(2)	0.0214(14)	1
C6'	0.4567(9)	0.7123(5)	0.7598(3)	0.0284(16)	1
C7'	0.4481(8)	0.6833(5)	0.8088(2)	0.0251(14)	1
C8'	0.4558(8)	0.7704(5)	0.8434(2)	0.0243(14)	1
C9'	0.4767(7)	0.8814(5)	0.8324(2)	0.0239(14)	1
C10'	0.4854(8)	0.9064(5)	0.7838(2)	0.0227(14)	1
C12'	0.5059(8)	0.9989(5)	0.7139(2)	0.0232(15)	1
C13'	0.5221(8)	1.0870(5)	0.6807(2)	0.0301(17)	1
C14'	0.5185(8)	1.0540(5)	0.6322(2)	0.0287(15)	1
C15'	0.8058(7)	0.6522(4)	0.6797(2)	0.0240(14)	1
C16'	0.9122(9)	0.6832(6)	0.6317(2)	0.0378(17)	1
C17'	0.9075(9)	0.5573(5)	0.7068(2)	0.0365(16)	1
C18'	0.4375(9)	0.5107(5)	0.6373(2)	0.0236(14)	1
C19'	0.4823(8)	0.3963(5)	0.6612(2)	0.0308(16)	1
C20'	0.5028(9)	0.5082(5)	0.5832(2)	0.0308(15)	1
C21'	0.5518(8)	0.6772(5)	0.9167(2)	0.0310(14)	1
C22'	0.5152(8)	0.6787(5)	0.9728(2)	0.0271(13)	1
C23'	0.6798(7)	0.6159(5)	0.99921(19)	0.0437(14)	1
C24'	0.3193(7)	0.6177(5)	0.97996(19)	0.0441(15)	1
C25'	0.5005(7)	0.8000(4)	0.98908(19)	0.0397(15)	1

Table 3: Bond lengths [Å] and angles [°]

Si1-O3	1.667(4)	C16-H16B	0.9800
Si1-O6	1.676(4)	C16-H16C	0.9800
Si1-C15	1.840(6)	C17-H17A	0.9800
Si1-C18	1.868(6)	C17-H17B	0.9800
O1-C1	1.252(7)	C17-H17C	0.9800
O3-C3	1.353(7)	C18-C20	1.514(7)
O6-C6	1.359(7)	C18-C19	1.538(7)
O8-C21	1.360(6)	C18-H18	1.0000
O8-C8	1.410(7)	C19-H19A	0.9800
O11-C10	1.382(7)	C19-H19B	0.9800
O11-C12	1.399(7)	C19-H19C	0.9800
O21-C21	1.206(6)	C20-H20A	0.9800
C1-C2	1.466(9)	C20-H20B	0.9800
C1-H1	0.9500	C20-H20C	0.9800
C2-C14	1.406(8)	C21-C22	1.525(7)
C2-C3	1.412(8)	C22-C24	1.522(7)
C3-C4	1.398(8)	C22-C23	1.533(7)
C4-C12	1.387(8)	C22-C25	1.552(6)
C4-C5	1.435(8)	C23-H23A	0.9800
C5-C10	1.388(8)	C23-H23B	0.9800
C5-C6	1.398(7)	C23-H23C	0.9800
C6-C7	1.400(8)	C24-H24A	0.9800
C7-C8	1.379(7)	C24-H24B	0.9800
C7-H7	0.9500	C24-H24C	0.9800
C8-C9	1.382(8)	C25-H25A	0.9800
C9-C10	1.384(8)	C25-H25B	0.9800
C9-H9	0.9500	C25-H25C	0.9800
C12-C13	1.379(8)	Si1'-O6'	1.675(4)
C13-C14	1.381(8)	Si1'-O3'	1.679(4)
C13-H13	0.9500	Si1'-C18'	1.825(6)
C14-H14	0.9500	Si1'-C15'	1.858(5)
C15-C17	1.538(8)	O1'-C1'	1.217(7)
C15-C16	1.557(8)	O3'-C3'	1.392(7)
C15-H15	1.0000	O6'-C6'	1.383(7)
C16-H16A	0.9800	O8'-C21'	1.329(6)

Anhang

O8'-C8'	1.411(7)	C19'-H19F	0.9800
O11'-C12'	1.392(7)	C20'-H20D	0.9800
O11'-C10'	1.396(7)	C20'-H20E	0.9800
O21'-C21'	1.214(6)	C20'-H20F	0.9800
C1'-C2'	1.457(8)	C21'-C22'	1.571(7)
C1'-H1'	0.9500	C22'-C25'	1.506(7)
C2'-C14'	1.394(8)	C22'-C23'	1.517(7)
C2'-C3'	1.400(8)	C22'-C24'	1.539(7)
C3'-C4'	1.392(8)	C23'-H23D	0.9800
C4'-C12'	1.372(8)	C23'-H23E	0.9800
C4'-C5'	1.442(8)	C23'-H23F	0.9800
C5'-C6'	1.376(8)	C24'-H24D	0.9800
C5'-C10'	1.404(8)	C24'-H24E	0.9800
C6'-C7'	1.395(8)	C24'-H24F	0.9800
C7'-C8'	1.401(8)	C25'-H25D	0.9800
C7'-H7'	0.9500	C25'-H25E	0.9800
C8'-C9'	1.354(8)	C25'-H25F	0.9800
C9'-C10'	1.372(8)	O3-Si1-O6	109.9(2)
C9'-H9'	0.9500	O3-Si1-C15	105.1(3)
C12'-C13'	1.392(8)	O6-Si1-C15	107.1(2)
C13'-C14'	1.391(8)	O3-Si1-C18	107.3(2)
C13'-H13A	0.9500	O6-Si1-C18	107.4(2)
C14'-H14A	0.9500	C15-Si1-C18	119.9(3)
C15'-C17'	1.505(7)	C3-O3-Si1	126.4(4)
C15'-C16'	1.569(8)	C6-O6-Si1	126.7(4)
C15'-H15A	1.0000	C21-O8-C8	124.8(4)
C16'-H16D	0.9800	C10-O11-C12	106.1(4)
C16'-H16E	0.9800	O1-C1-C2	123.9(6)
C16'-H16F	0.9800	O1-C1-H1	118.0
C17'-H17D	0.9800	C2-C1-H1	118.0
C17'-H17E	0.9800	C14-C2-C3	120.7(6)
C17'-H17F	0.9800	C14-C2-C1	119.9(6)
C18'-C19'	1.531(8)	C3-C2-C1	119.4(6)
C18'-C20'	1.567(8)	O3-C3-C4	121.9(6)
C18'-H18A	1.0000	O3-C3-C2	120.9(6)
C19'-H19D	0.9800	C4-C3-C2	117.2(6)
C19'-H19E	0.9800	C12-C4-C3	119.0(6)

Anhang

C12-C4-C5	107.0(5)	H16A-C16-H16B	109.5
C3-C4-C5	134.0(6)	C15-C16-H16C	109.5
C10-C5-C6	119.1(6)	H16A-C16-H16C	109.5
C10-C5-C4	105.9(5)	H16B-C16-H16C	109.5
C6-C5-C4	135.1(6)	C15-C17-H17A	109.5
O6-C6-C5	121.0(6)	C15-C17-H17B	109.5
O6-C6-C7	120.4(5)	H17A-C17-H17B	109.5
C5-C6-C7	118.7(6)	C15-C17-H17C	109.5
C8-C7-C6	118.9(5)	H17A-C17-H17C	109.5
C8-C7-H7	120.5	H17B-C17-H17C	109.5
C6-C7-H7	120.5	C20-C18-C19	110.4(5)
C7-C8-C9	124.7(6)	C20-C18-Si1	115.2(4)
C7-C8-O8	123.9(5)	C19-C18-Si1	113.1(4)
C9-C8-O8	111.3(5)	C20-C18-H18	105.8
C8-C9-C10	114.5(6)	C19-C18-H18	105.8
C8-C9-H9	122.8	Si1-C18-H18	105.8
C10-C9-H9	122.8	C18-C19-H19A	109.5
O11-C10-C9	124.7(5)	C18-C19-H19B	109.5
O11-C10-C5	111.1(5)	H19A-C19-H19B	109.5
C9-C10-C5	124.1(6)	C18-C19-H19C	109.5
C13-C12-C4	125.8(6)	H19A-C19-H19C	109.5
C13-C12-O11	124.3(5)	H19B-C19-H19C	109.5
C4-C12-O11	109.9(5)	C18-C20-H20A	109.5
C12-C13-C14	114.6(6)	C18-C20-H20B	109.5
C12-C13-H13	122.7	H20A-C20-H20B	109.5
C14-C13-H13	122.7	C18-C20-H20C	109.5
C13-C14-C2	122.6(6)	H20A-C20-H20C	109.5
C13-C14-H14	118.7	H20B-C20-H20C	109.5
C2-C14-H14	118.7	O21-C21-O8	123.7(5)
C17-C15-C16	112.3(5)	O21-C21-C22	125.9(5)
C17-C15-Si1	115.5(4)	O8-C21-C22	110.3(5)
C16-C15-Si1	110.8(4)	C24-C22-C21	108.3(4)
C17-C15-H15	105.8	C24-C22-C23	109.6(4)
C16-C15-H15	105.8	C21-C22-C23	108.4(5)
Si1-C15-H15	105.8	C24-C22-C25	110.7(5)
C15-C16-H16A	109.5	C21-C22-C25	109.7(4)
C15-C16-H16B	109.5	C23-C22-C25	110.0(4)

Anhang

C22-C23-H23A	109.5	C12'-C4'-C3'	118.1(6)
C22-C23-H23B	109.5	C12'-C4'-C5'	107.3(5)
H23A-C23-H23B	109.5	C3'-C4'-C5'	134.5(6)
C22-C23-H23C	109.5	C6'-C5'-C10'	118.8(6)
H23A-C23-H23C	109.5	C6'-C5'-C4'	136.0(6)
H23B-C23-H23C	109.5	C10'-C5'-C4'	105.2(5)
C22-C24-H24A	109.5	C5'-C6'-O6'	122.1(6)
C22-C24-H24B	109.5	C5'-C6'-C7'	119.5(6)
H24A-C24-H24B	109.5	O6'-C6'-C7'	118.4(5)
C22-C24-H24C	109.5	C6'-C7'-C8'	118.3(5)
H24A-C24-H24C	109.5	C6'-C7'-H7'	120.8
H24B-C24-H24C	109.5	C8'-C7'-H7'	120.8
C22-C25-H25A	109.5	C9'-C8'-C7'	124.1(6)
C22-C25-H25B	109.5	C9'-C8'-O8'	115.5(5)
H25A-C25-H25B	109.5	C7'-C8'-O8'	120.3(5)
C22-C25-H25C	109.5	C8'-C9'-C10'	115.8(6)
H25A-C25-H25C	109.5	C8'-C9'-H9'	122.1
H25B-C25-H25C	109.5	C10'-C9'-H9'	122.1
O6'-Si1'-O3'	110.5(2)	C9'-C10'-O11'	125.7(6)
O6'-Si1'-C18'	105.5(2)	C9'-C10'-C5'	123.5(6)
O3'-Si1'-C18'	104.4(2)	O11'-C10'-C5'	110.8(5)
O6'-Si1'-C15'	106.9(2)	C4'-C12'-C13'	125.2(6)
O3'-Si1'-C15'	107.7(2)	C4'-C12'-O11'	111.1(5)
C18'-Si1'-C15'	121.6(3)	C13'-C12'-O11'	123.7(5)
C3'-O3'-Si1'	124.8(4)	C14'-C13'-C12'	114.9(6)
C6'-O6'-Si1'	124.5(4)	C14'-C13'-H13A	122.6
C21'-O8'-C8'	120.0(4)	C12'-C13'-H13A	122.6
C12'-O11'-C10'	105.5(5)	C13'-C14'-C2'	122.8(6)
O1'-C1'-C2'	125.7(6)	C13'-C14'-H14A	118.6
O1'-C1'-H1'	117.2	C2'-C14'-H14A	118.6
C2'-C1'-H1'	117.2	C17'-C15'-C16'	111.8(5)
C14'-C2'-C3'	119.2(5)	C17'-C15'-Si1'	114.5(4)
C14'-C2'-C1'	120.0(6)	C16'-C15'-Si1'	113.1(4)
C3'-C2'-C1'	120.8(6)	C17'-C15'-H15A	105.5
C4'-C3'-O3'	120.1(5)	C16'-C15'-H15A	105.5
C4'-C3'-C2'	119.8(5)	Si1'-C15'-H15A	105.5
O3'-C3'-C2'	120.1(5)	C15'-C16'-H16D	109.5

Anhang

C15'-C16'-H16E	109.5	C24'-C22'-C21'	106.6(4)
H16D-C16'-H16E	109.5	C22'-C23'-H23D	109.5
C15'-C16'-H16F	109.5	C22'-C23'-H23E	109.5
H16D-C16'-H16F	109.5	H23D-C23'-H23E	109.5
H16E-C16'-H16F	109.5	C22'-C23'-H23F	109.5
C15'-C17'-H17D	109.5	H23D-C23'-H23F	109.5
C15'-C17'-H17E	109.5	H23E-C23'-H23F	109.5
H17D-C17'-H17E	109.5	C22'-C24'-H24D	109.5
C15'-C17'-H17F	109.5	C22'-C24'-H24E	109.5
H17D-C17'-H17F	109.5	H24D-C24'-H24E	109.5
H17E-C17'-H17F	109.5	C22'-C24'-H24F	109.5
C19'-C18'-C20'	109.4(5)	H24D-C24'-H24F	109.5
C19'-C18'-Si1'	114.5(4)	H24E-C24'-H24F	109.5
C20'-C18'-Si1'	112.0(4)	C22'-C25'-H25D	109.5
C19'-C18'-H18A	106.8	C22'-C25'-H25E	109.5
C20'-C18'-H18A	106.8	H25D-C25'-H25E	109.5
Si1'-C18'-H18A	106.8	C22'-C25'-H25F	109.5
C18'-C19'-H19D	109.5	H25D-C25'-H25F	109.5
C18'-C19'-H19E	109.5	H25E-C25'-H25F	109.5
H19D-C19'-H19E	109.5		
C18'-C19'-H19F	109.5		
H19D-C19'-H19F	109.5		
H19E-C19'-H19F	109.5		
C18'-C20'-H20D	109.5		
C18'-C20'-H20E	109.5		
H20D-C20'-H20E	109.5		
C18'-C20'-H20F	109.5		
H20D-C20'-H20F	109.5		
H20E-C20'-H20F	109.5		
O21'-C21'-O8'	125.9(5)		
O21'-C21'-C22'	123.1(5)		
O8'-C21'-C22'	111.0(5)		
C25'-C22'-C23'	112.2(5)		
C25'-C22'-C24'	110.0(4)		
C23'-C22'-C24'	110.2(5)		
C25'-C22'-C21'	108.5(5)		
C23'-C22'-C21'	109.2(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4: Anisotropic displacement parameters (\AA^2). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Si1	0.0278(11)	0.0213(9)	0.0251(10)	-0.0038(8)	0.0059(8)	-0.0032(8)
O1	0.048(3)	0.041(2)	0.034(3)	0.007(2)	0.0069(19)	0.000(2)
O3	0.023(2)	0.022(2)	0.024(2)	0.001(2)	0.0049(17)	-0.0006(19)
O6	0.023(2)	0.024(2)	0.022(2)	-0.004(2)	0.0089(18)	-0.0017(19)
O8	0.041(3)	0.030(2)	0.023(2)	0.0040(18)	0.0048(19)	0.0177(19)
O11	0.030(2)	0.020(2)	0.025(2)	-0.0041(17)	0.0068(17)	-0.0009(17)
O21	0.073(3)	0.032(2)	0.039(2)	0.000(2)	0.013(2)	0.016(2)
C1	0.019(3)	0.034(4)	0.052(5)	0.001(3)	0.001(3)	0.005(3)
C2	0.016(3)	0.028(4)	0.021(3)	0.003(3)	0.003(2)	0.008(3)
C3	0.019(4)	0.022(4)	0.043(4)	0.007(3)	0.010(3)	0.001(3)
C4	0.018(3)	0.027(4)	0.020(3)	0.005(3)	-0.003(3)	0.001(3)
C5	0.018(3)	0.013(3)	0.032(4)	-0.008(3)	0.001(3)	-0.005(2)
C6	0.012(3)	0.029(3)	0.023(4)	-0.009(3)	0.003(3)	-0.009(3)
C7	0.018(3)	0.019(3)	0.025(4)	0.003(3)	0.005(3)	0.000(2)
C8	0.020(3)	0.023(4)	0.023(3)	-0.001(3)	0.004(2)	0.000(2)
C9	0.023(3)	0.035(4)	0.022(4)	-0.004(3)	0.004(3)	0.000(3)
C10	0.014(3)	0.022(3)	0.029(4)	0.000(3)	-0.002(3)	-0.003(2)
C12	0.022(3)	0.022(4)	0.028(4)	-0.001(3)	0.002(3)	0.001(3)
C13	0.020(3)	0.019(3)	0.029(3)	-0.005(3)	0.000(2)	0.000(2)
C14	0.014(3)	0.023(3)	0.033(4)	0.003(3)	0.002(2)	0.000(2)
C15	0.027(3)	0.027(3)	0.024(3)	0.004(3)	0.004(3)	-0.002(3)
C16	0.045(4)	0.058(4)	0.035(4)	-0.028(4)	0.014(3)	-0.018(4)
C17	0.028(3)	0.037(4)	0.038(4)	-0.003(3)	0.010(3)	-0.003(3)
C18	0.033(4)	0.028(3)	0.024(4)	-0.007(3)	0.003(3)	0.000(3)
C19	0.019(3)	0.052(4)	0.062(4)	0.030(4)	0.005(3)	0.012(3)
C20	0.031(4)	0.035(3)	0.043(4)	0.010(3)	0.015(3)	0.005(3)
C21	0.024(3)	0.028(3)	0.038(3)	0.009(3)	0.002(3)	0.008(2)
C22	0.019(3)	0.037(3)	0.022(3)	0.002(3)	0.001(2)	0.003(3)

Anhang

C23	0.045(3)	0.033(3)	0.036(4)	0.003(3)	0.007(3)	0.007(3)
C24	0.045(3)	0.043(3)	0.033(3)	0.000(3)	0.005(3)	-0.009(3)
C25	0.034(3)	0.046(3)	0.027(3)	0.003(3)	0.009(2)	0.005(3)
Si1'	0.0176(9)	0.0221(9)	0.0262(10)	-0.0006(8)	0.0002(7)	0.0000(8)
O1'	0.054(3)	0.034(2)	0.039(3)	0.008(2)	0.011(2)	0.009(2)
O3'	0.024(2)	0.027(2)	0.030(3)	-0.007(2)	0.0020(19)	0.0029(19)
O6'	0.027(2)	0.026(2)	0.025(2)	-0.001(2)	0.0065(18)	-0.003(2)
O8'	0.027(2)	0.040(2)	0.030(2)	0.004(2)	0.0023(17)	0.013(2)
O11'	0.017(2)	0.020(2)	0.037(3)	0.0032(19)	0.0012(18)	0.0002(17)
O21'	0.0444(19)	0.054(2)	0.039(2)	0.004(2)	0.0138(17)	0.018(2)
C1'	0.031(4)	0.039(4)	0.028(4)	0.002(3)	0.005(3)	0.008(3)
C2'	0.016(3)	0.032(3)	0.023(4)	0.002(3)	0.002(3)	0.000(2)
C3'	0.014(3)	0.020(3)	0.025(4)	-0.005(3)	-0.003(3)	0.005(3)
C4'	0.009(3)	0.019(3)	0.034(4)	-0.004(3)	0.004(2)	0.000(2)
C5'	0.017(3)	0.025(3)	0.023(3)	0.005(3)	0.005(3)	0.006(3)
C6'	0.024(4)	0.020(3)	0.041(4)	-0.015(3)	0.004(3)	0.004(3)
C7'	0.020(3)	0.024(3)	0.031(4)	0.005(3)	0.004(3)	0.005(3)
C8'	0.021(3)	0.031(4)	0.021(4)	-0.002(3)	0.004(3)	0.002(3)
C9'	0.012(3)	0.024(3)	0.035(4)	-0.005(3)	-0.003(2)	0.000(2)
C10'	0.013(3)	0.017(3)	0.038(4)	-0.001(3)	0.001(3)	-0.001(2)
C12'	0.017(3)	0.030(4)	0.022(3)	0.000(3)	0.007(2)	0.002(3)
C13'	0.018(3)	0.026(4)	0.047(5)	-0.005(3)	-0.005(3)	0.002(3)
C14'	0.026(3)	0.026(3)	0.035(4)	0.003(3)	0.005(3)	0.004(3)
C15'	0.022(3)	0.023(3)	0.028(3)	0.003(3)	0.006(3)	0.001(2)
C16'	0.027(4)	0.050(4)	0.036(4)	-0.002(3)	0.003(3)	-0.009(3)
C17'	0.033(4)	0.034(3)	0.042(4)	0.002(3)	-0.001(3)	-0.010(3)
C18'	0.022(3)	0.025(3)	0.024(3)	0.004(3)	0.003(3)	0.000(3)
C19'	0.030(3)	0.022(3)	0.040(4)	-0.006(3)	-0.004(3)	-0.006(2)
C20'	0.038(4)	0.022(3)	0.032(4)	0.007(3)	-0.005(3)	0.000(3)
C21'	0.031(3)	0.027(3)	0.036(4)	0.003(3)	0.006(3)	0.002(3)
C22'	0.026(3)	0.030(3)	0.026(3)	-0.006(3)	0.008(2)	-0.003(3)
C23'	0.048(3)	0.038(3)	0.046(4)	0.000(3)	0.004(3)	0.005(3)
C24'	0.041(3)	0.060(4)	0.031(3)	0.000(3)	0.005(3)	-0.009(3)
C25'	0.046(3)	0.040(4)	0.034(3)	-0.007(3)	0.011(3)	0.003(3)

Anhang

Table 5: Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2).

	x	y	z	U(eq)	Occupancy
H1	1.0035	0.0279	0.9373	0.042	1
H7	1.0651	0.3045	0.6852	0.025	1
H9	1.0060	-0.0193	0.6354	0.032	1
H13	0.9557	-0.2754	0.7931	0.027	1
H14	0.9660	-0.2386	0.8770	0.028	1
H15	1.2032	0.3461	0.8771	0.031	1
H16A	0.8293	0.3902	0.9174	0.069	1
H16B	1.0362	0.4206	0.9427	0.069	1
H16C	0.9734	0.2911	0.9355	0.069	1
H17A	1.1394	0.5364	0.8679	0.051	1
H17B	0.9294	0.5117	0.8429	0.051	1
H17C	1.1241	0.4793	0.8152	0.051	1
H18	0.6708	0.1849	0.7948	0.034	1
H19A	0.6011	0.4073	0.8303	0.066	1
H19B	0.4592	0.3372	0.7942	0.066	1
H19C	0.6671	0.3800	0.7762	0.066	1
H20A	0.4418	0.1822	0.8545	0.054	1
H20B	0.5890	0.2452	0.8918	0.054	1
H20C	0.6361	0.1195	0.8739	0.054	1
H23A	1.1192	0.4335	0.5198	0.057	1
H23B	0.8859	0.4300	0.5228	0.057	1
H23C	0.9895	0.3890	0.4744	0.057	1
H24A	0.8419	0.1966	0.4760	0.060	1
H24B	0.7166	0.2409	0.5203	0.060	1
H24C	0.8417	0.1270	0.5258	0.060	1
H25A	1.3178	0.2581	0.5288	0.053	1
H25B	1.2130	0.2125	0.4799	0.053	1
H25C	1.2128	0.1371	0.5282	0.053	1
H1'	0.4746	0.8355	0.5579	0.039	1
H7'	0.4374	0.6065	0.8186	0.030	1
H9'	0.4848	0.9383	0.8567	0.029	1
H13A	0.5346	1.1639	0.6905	0.036	1

Anhang

H14A	0.5319	1.1104	0.6080	0.034	1
H15A	0.8209	0.7201	0.7011	0.029	1
H16D	0.9142	0.6169	0.6103	0.057	1
H16E	1.0467	0.7068	0.6396	0.057	1
H16F	0.8422	0.7451	0.6151	0.057	1
H17D	1.0464	0.5759	0.7116	0.055	1
H17E	0.8948	0.4873	0.6879	0.055	1
H17F	0.8477	0.5470	0.7384	0.055	1
H18A	0.2920	0.5196	0.6365	0.028	1
H19D	0.6242	0.3854	0.6639	0.046	1
H19E	0.4237	0.3356	0.6414	0.046	1
H19F	0.4275	0.3946	0.6938	0.046	1
H20D	0.4492	0.4406	0.5671	0.046	1
H20E	0.6460	0.5064	0.5824	0.046	1
H20F	0.4542	0.5760	0.5663	0.046	1
H23D	0.6654	0.6237	1.0344	0.066	1
H23E	0.8058	0.6478	0.9900	0.066	1
H23F	0.6747	0.5356	0.9903	0.066	1
H24D	0.2158	0.6557	0.9608	0.066	1
H24E	0.2873	0.6196	1.0144	0.066	1
H24F	0.3301	0.5388	0.9693	0.066	1
H25D	0.3823	0.8343	0.9745	0.060	1
H25E	0.6158	0.8419	0.9788	0.060	1
H25F	0.4938	0.8026	1.0246	0.060	1

Table 6: Torsion angles [°].

O6-Si1-O3-C3	-57.9(5)
C15-Si1-O3-C3	-172.8(5)
C18-Si1-O3-C3	58.6(5)
O3-Si1-O6-C6	58.0(5)
C15-Si1-O6-C6	171.6(5)
C18-Si1-O6-C6	-58.4(5)
O1-C1-C2-C14	0.1(9)
O1-C1-C2-C3	-178.4(6)
Si1-O3-C3-C4	30.3(8)
Si1-O3-C3-C2	-149.1(4)

Anhang

C14-C2-C3-O3	-177.8(5)
C1-C2-C3-O3	0.7(8)
C14-C2-C3-C4	2.8(9)
C1-C2-C3-C4	-178.7(6)
O3-C3-C4-C12	177.3(5)
C2-C3-C4-C12	-3.3(9)
O3-C3-C4-C5	-0.2(11)
C2-C3-C4-C5	179.2(6)
C12-C4-C5-C10	0.9(7)
C3-C4-C5-C10	178.6(7)
C12-C4-C5-C6	-177.7(7)
C3-C4-C5-C6	0.0(12)
Si1-O6-C6-C5	-30.2(8)
Si1-O6-C6-C7	149.9(4)
C10-C5-C6-O6	-178.3(5)
C4-C5-C6-O6	0.2(11)
C10-C5-C6-C7	1.6(9)
C4-C5-C6-C7	-179.9(6)
O6-C6-C7-C8	178.8(5)
C5-C6-C7-C8	-1.1(9)
C6-C7-C8-C9	0.6(9)
C6-C7-C8-O8	-176.7(5)
C21-O8-C8-C7	-27.5(9)
C21-O8-C8-C9	154.8(5)
C7-C8-C9-C10	-0.6(9)
O8-C8-C9-C10	177.0(5)
C12-O11-C10-C9	179.7(6)
C12-O11-C10-C5	-0.9(6)
C8-C9-C10-O11	-179.6(5)
C8-C9-C10-C5	1.1(9)
C6-C5-C10-O11	178.9(5)
C4-C5-C10-O11	0.0(7)
C6-C5-C10-C9	-1.7(9)
C4-C5-C10-C9	179.4(6)
C3-C4-C12-C13	3.5(10)
C5-C4-C12-C13	-178.3(6)
C3-C4-C12-O11	-179.6(5)

Anhang

C5-C4-C12-O11	-1.5(7)
C10-O11-C12-C13	178.4(6)
C10-O11-C12-C4	1.5(7)
C4-C12-C13-C14	-2.8(9)
O11-C12-C13-C14	-179.2(5)
C12-C13-C14-C2	2.2(8)
C3-C2-C14-C13	-2.4(9)
C1-C2-C14-C13	179.2(6)
O3-Si1-C15-C17	163.9(4)
O6-Si1-C15-C17	47.0(5)
C18-Si1-C15-C17	-75.5(5)
O3-Si1-C15-C16	-67.1(5)
O6-Si1-C15-C16	176.1(4)
C18-Si1-C15-C16	53.5(5)
O3-Si1-C18-C20	43.4(5)
O6-Si1-C18-C20	161.5(4)
C15-Si1-C18-C20	-76.1(5)
O3-Si1-C18-C19	171.7(4)
O6-Si1-C18-C19	-70.2(4)
C15-Si1-C18-C19	52.2(5)
C8-O8-C21-O21	6.8(9)
C8-O8-C21-C22	-172.3(5)
O21-C21-C22-C24	-106.2(6)
O8-C21-C22-C24	72.8(5)
O21-C21-C22-C23	12.7(7)
O8-C21-C22-C23	-168.3(4)
O21-C21-C22-C25	132.8(5)
O8-C21-C22-C25	-48.1(6)
O6'-Si1'-O3'-C3'	62.8(5)
C18'-Si1'-O3'-C3'	175.8(4)
C15'-Si1'-O3'-C3'	-53.7(5)
O3'-Si1'-O6'-C6'	-57.9(5)
C18'-Si1'-O6'-C6'	-170.2(5)
C15'-Si1'-O6'-C6'	59.1(5)
O1'-C1'-C2'-C14'	1.4(10)
O1'-C1'-C2'-C3'	-177.4(6)
Si1'-O3'-C3'-C4'	-35.4(7)

Anhang

Si1'-O3'-C3'-C2'	147.3(4)
C14'-C2'-C3'-C4'	0.5(8)
C1'-C2'-C3'-C4'	179.3(6)
C14'-C2'-C3'-O3'	177.8(5)
C1'-C2'-C3'-O3'	-3.4(8)
O3'-C3'-C4'-C12'	-177.1(5)
C2'-C3'-C4'-C12'	0.2(8)
O3'-C3'-C4'-C5'	2.2(10)
C2'-C3'-C4'-C5'	179.6(6)
C12'-C4'-C5'-C6'	-177.9(7)
C3'-C4'-C5'-C6'	2.6(12)
C12'-C4'-C5'-C10'	0.4(6)
C3'-C4'-C5'-C10'	-179.1(7)
C10'-C5'-C6'-O6'	179.3(5)
C4'-C5'-C6'-O6'	-2.6(11)
C10'-C5'-C6'-C7'	1.7(9)
C4'-C5'-C6'-C7'	179.8(6)
Si1'-O6'-C6'-C5'	29.3(8)
Si1'-O6'-C6'-C7'	-153.1(4)
C5'-C6'-C7'-C8'	0.1(9)
O6'-C6'-C7'-C8'	-177.5(5)
C6'-C7'-C8'-C9'	-2.0(9)
C6'-C7'-C8'-O8'	173.9(5)
C21'-O8'-C8'-C9'	-122.5(6)
C21'-O8'-C8'-C7'	61.3(7)
C7'-C8'-C9'-C10'	1.7(9)
O8'-C8'-C9'-C10'	-174.4(5)
C8'-C9'-C10'-O11'	179.7(5)
C8'-C9'-C10'-C5'	0.4(9)
C12'-O11'-C10'-C9'	-179.6(6)
C12'-O11'-C10'-C5'	-0.2(6)
C6'-C5'-C10'-C9'	-2.1(9)
C4'-C5'-C10'-C9'	179.3(6)
C6'-C5'-C10'-O11'	178.5(5)
C4'-C5'-C10'-O11'	-0.1(6)
C3'-C4'-C12'-C13'	-0.1(9)
C5'-C4'-C12'-C13'	-179.6(5)

Anhang

C3'-C4'-C12'-O11'	179.0(5)
C5'-C4'-C12'-O11'	-0.5(7)
C10'-O11'-C12'-C4'	0.4(6)
C10'-O11'-C12'-C13'	179.5(5)
C4'-C12'-C13'-C14'	-0.7(9)
O11'-C12'-C13'-C14'	-179.7(5)
C12'-C13'-C14'-C2'	1.4(9)
C3'-C2'-C14'-C13'	-1.3(9)
C1'-C2'-C14'-C13'	179.9(6)
O6'-Si1'-C15'-C17'	61.8(5)
O3'-Si1'-C15'-C17'	-179.4(4)
C18'-Si1'-C15'-C17'	-59.2(5)
O6'-Si1'-C15'-C16'	-168.5(4)
O3'-Si1'-C15'-C16'	-49.8(5)
C18'-Si1'-C15'-C16'	70.4(5)
O6'-Si1'-C18'-C19'	-58.6(5)
O3'-Si1'-C18'-C19'	-175.1(4)
C15'-Si1'-C18'-C19'	63.1(5)
O6'-Si1'-C18'-C20'	176.1(4)
O3'-Si1'-C18'-C20'	59.6(4)
C15'-Si1'-C18'-C20'	-62.2(5)
C8'-O8'-C21'-O21'	-12.4(8)
C8'-O8'-C21'-C22'	170.5(5)
O21'-C21'-C22'-C25'	135.3(6)
O8'-C21'-C22'-C25'	-47.4(6)
O21'-C21'-C22'-C23'	12.7(8)
O8'-C21'-C22'-C23'	-170.0(4)
O21'-C21'-C22'-C24'	-106.3(6)
O8'-C21'-C22'-C24'	71.0(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

7.1.4 Kristallstrukturdaten des Dieesters 125

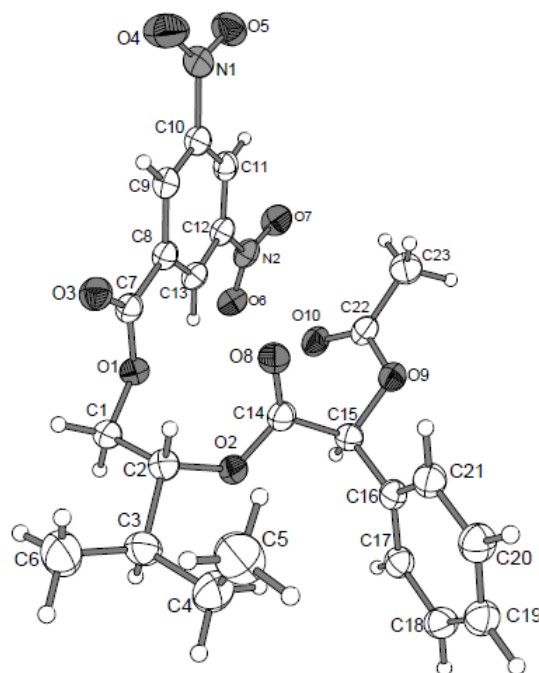


Abb. 16: Kristallstrukturbild des Dieesters **125**.

Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.66 x 0.24 x 0.24 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	I 2	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 18.9234(9) Å	α = 90°.
	b = 5.6720(2) Å	β = 101.491(4)°.
	c = 22.1135(11) Å	γ = 90°.
Volume	2325.94(18) Å ³	
Cell determination	16267 peaks with Theta 4.7 to 25°.	
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O ₁₀	
Formula weight	488.44	
Density (calculated)	1.395 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.111 mm ⁻¹	
F(000)	1024	
Data collection:		

Anhang

Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	4.72 to 24.99°.
Index ranges	-22<=h<=22, -6<=k<=6, -24<=l<=26
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected	7284
Independent reflections	3982 [R(int) = 0.0936]
Completeness to theta = 24.99°	98.8 %
Observed reflections	3854[$I > 2(I)$]
Reflections used for refinement	3982
Extinction coefficient	X = 0.0061(14)
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.9853 and 0.9503
Flack parameter (absolute struct.)	0.1(7)
Largest diff. peak and hole	0.284 and -0.187 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	geom, constr
Programs used	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) Diamond 2.1, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	3982 / 2 / 331
Goodness-of-fit on F ²	1.048
R index (all data)	wR ² = 0.0935
R index conventional [$I > 2\sigma(I)$]	R ¹ = 0.0367

Table 2: Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2).
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)	Occupancy
C1	-0.11445(9)	-0.2328(3)	0.26704(8)	0.0316(4)	1
C2	-0.05013(9)	-0.1035(3)	0.30484(8)	0.0328(4)	1
C3	-0.01521(11)	-0.2408(4)	0.36268(9)	0.0441(5)	1
C4	0.05573(12)	-0.1283(5)	0.39507(10)	0.0552(6)	1
C5	0.0497(2)	0.1093(7)	0.42020(15)	0.0639(13)	0.749(9)
C5A	0.0957(7)	-0.216(3)	0.4471(5)	0.084(5)	0.251(9)
C6	-0.06777(14)	-0.2667(6)	0.40540(11)	0.0632(7)	1
C7	-0.17803(9)	0.0779(3)	0.20709(8)	0.0297(4)	1
C8	-0.19071(9)	0.1888(3)	0.14474(8)	0.0298(4)	1
C9	-0.23153(9)	0.3960(3)	0.13494(8)	0.0304(4)	1
C10	-0.24260(9)	0.4964(3)	0.07695(8)	0.0331(4)	1
C11	-0.21481(9)	0.4071(3)	0.02872(8)	0.0334(4)	1
C12	-0.17470(9)	0.2026(3)	0.04046(8)	0.0315(4)	1
C13	-0.16215(9)	0.0910(3)	0.09723(8)	0.0310(4)	1
C14	0.00882(9)	0.1266(3)	0.23955(8)	0.0314(4)	1
C15	0.07757(9)	0.1415(3)	0.21308(8)	0.0310(4)	1
C16	0.14167(9)	0.1701(3)	0.26550(8)	0.0296(4)	1
C17	0.19346(9)	-0.0061(3)	0.27798(8)	0.0327(4)	1
C18	0.25125(10)	0.0180(4)	0.32762(8)	0.0366(4)	1
C19	0.25703(10)	0.2171(4)	0.36415(8)	0.0375(4)	1
C20	0.20545(10)	0.3936(4)	0.35169(8)	0.0378(4)	1
C21	0.14780(10)	0.3703(3)	0.30251(8)	0.0350(4)	1
C22	0.02258(9)	0.3395(3)	0.12210(8)	0.0340(4)	1
C23	0.01465(12)	0.5718(4)	0.09094(10)	0.0465(5)	1
N1	-0.28719(9)	0.7105(3)	0.06579(7)	0.0378(4)	1
N2	-0.14462(8)	0.0952(3)	-0.00964(7)	0.0367(4)	1
O1	-0.13802(6)	-0.1183(2)	0.20800(5)	0.0310(3)	1
O2	0.00490(7)	-0.0810(2)	0.26690(6)	0.0336(3)	1
O3	-0.20092(7)	0.1541(2)	0.25018(6)	0.0344(3)	1
O4	-0.31478(10)	0.7819(3)	0.10774(7)	0.0569(4)	1
O5	-0.29323(8)	0.8085(2)	0.01554(7)	0.0455(3)	1

Anhang

O6	-0.12292(7)	-0.1079(3)	-0.00286(6)	0.0416(3)	1
O7	-0.14432(8)	0.2149(3)	-0.05552(6)	0.0483(4)	1
O8	-0.03327(7)	0.2867(2)	0.23775(6)	0.0356(3)	1
O9	0.07336(6)	0.3478(2)	0.17521(5)	0.0329(3)	1
O10	-0.01072(7)	0.1623(2)	0.10505(6)	0.0382(3)	1

Table 3: Bond lengths [Å] and angles [°].

C1-O1	1.447(2)	C7-C8	1.491(2)
C1-C2	1.521(2)	C8-C13	1.389(2)
C1-H1A	0.9900	C8-C9	1.400(2)
C1-H1B	0.9900	C9-C10	1.380(2)
C2-O2	1.467(2)	C9-H9	0.9500
C2-C3	1.530(3)	C10-C11	1.376(3)
C2-H2	1.0000	C10-N1	1.471(2)
C3-C6	1.509(3)	C11-C12	1.382(3)
C3-C4	1.530(3)	C11-H11	0.9500
C3-H3	1.0000	C12-C13	1.384(3)
C4-C5A	1.340(10)	C12-N2	1.474(2)
C4-C5	1.471(5)	C13-H13	0.9500
C4-H4A	0.9900	C14-O8	1.204(2)
C4-H4B	0.9900	C14-O2	1.332(2)
C4-H4C	0.9700	C14-C15	1.532(2)
C4-H4D	0.9700	C15-O9	1.432(2)
C5-H4D	0.5555	C15-C16	1.510(2)
C5-H5A	0.9800	C15-H15	1.0000
C5-H5B	0.9800	C16-C17	1.388(3)
C5-H5C	0.9800	C16-C21	1.391(3)
C5A-H5A1	0.9800	C17-C18	1.393(3)
C5A-H5A2	0.9800	C17-H17	0.9500
C5A-H5A3	0.9800	C18-C19	1.380(3)
C6-H6A	0.9800	C18-H18	0.9500
C6-H6B	0.9800	C19-C20	1.387(3)
C6-H6C	0.9800	C19-H19	0.9500
C7-O3	1.203(2)	C20-C21	1.385(3)
C7-O1	1.344(2)	C20-H20	0.9500

Anhang

C21-H21	0.9500	C3-C4-H4B	108.4
C22-O10	1.206(2)	H4A-C4-H4B	107.4
C22-O9	1.362(2)	C5A-C4-H4C	106.7
C22-C23	1.481(3)	C5-C4-H4C	109.3
C23-H23A	0.9800	C3-C4-H4C	106.6
C23-H23B	0.9800	H4A-C4-H4C	108.4
C23-H23C	0.9800	H4B-C4-H4C	1.7
N1-O4	1.221(2)	C5A-C4-H4D	106.5
N1-O5	1.227(2)	C5-C4-H4D	11.5
N2-O7	1.222(2)	C3-C4-H4D	106.8
N2-O6	1.222(2)	H4A-C4-H4D	119.4
O1-C1-C2	110.40(14)	H4B-C4-H4D	106.1
O1-C1-H1A	109.6	H4C-C4-H4D	106.6
C2-C1-H1A	109.6	C4-C5-H4D	20.5
O1-C1-H1B	109.6	C4-C5-H5A	109.5
C2-C1-H1B	109.6	H4D-C5-H5A	111.0
H1A-C1-H1B	108.1	C4-C5-H5B	109.5
O2-C2-C1	108.01(13)	H4D-C5-H5B	90.4
O2-C2-C3	106.54(14)	C4-C5-H5C	109.5
C1-C2-C3	112.27(15)	H4D-C5-H5C	124.8
O2-C2-H2	110.0	C4-C5A-H5A1	109.5
C1-C2-H2	110.0	C4-C5A-H5A2	109.5
C3-C2-H2	110.0	H5A1-C5A-H5A2	109.5
C6-C3-C4	111.96(19)	C4-C5A-H5A3	109.5
C6-C3-C2	110.12(18)	H5A1-C5A-H5A3	109.5
C4-C3-C2	111.82(17)	H5A2-C5A-H5A3	109.5
C6-C3-H3	107.6	C3-C6-H6A	109.5
C4-C3-H3	107.6	C3-C6-H6B	109.5
C2-C3-H3	107.6	H6A-C6-H6B	109.5
C5A-C4-C5	95.0(7)	C3-C6-H6C	109.5
C5A-C4-C3	122.7(7)	H6A-C6-H6C	109.5
C5-C4-C3	115.6(2)	H6B-C6-H6C	109.5
C5A-C4-H4A	15.6	O3-C7-O1	125.19(16)
C5-C4-H4A	108.4	O3-C7-C8	124.35(16)
C3-C4-H4A	108.4	O1-C7-C8	110.46(14)
C5A-C4-H4B	105.4	C13-C8-C9	120.29(16)
C5-C4-H4B	108.4	C13-C8-C7	121.05(15)

Anhang

C9-C8-C7	118.66(15)	C21-C20-C19	120.03(18)
C10-C9-C8	117.85(16)	C21-C20-H20	120.0
C10-C9-H9	121.1	C19-C20-H20	120.0
C8-C9-H9	121.1	C20-C21-C16	120.01(18)
C11-C10-C9	123.87(17)	C20-C21-H21	120.0
C11-C10-N1	117.96(16)	C16-C21-H21	120.0
C9-C10-N1	118.17(16)	O10-C22-O9	122.23(16)
C10-C11-C12	116.34(16)	O10-C22-C23	126.71(16)
C10-C11-H11	121.8	O9-C22-C23	111.05(16)
C12-C11-H11	121.8	C22-C23-H23A	109.5
C11-C12-C13	122.88(16)	C22-C23-H23B	109.5
C11-C12-N2	119.03(15)	H23A-C23-H23B	109.5
C13-C12-N2	118.08(16)	C22-C23-H23C	109.5
C12-C13-C8	118.77(17)	H23A-C23-H23C	109.5
C12-C13-H13	120.6	H23B-C23-H23C	109.5
C8-C13-H13	120.6	O4-N1-O5	124.12(17)
O8-C14-O2	125.84(16)	O4-N1-C10	117.66(15)
O8-C14-C15	123.55(16)	O5-N1-C10	118.20(16)
O2-C14-C15	110.53(14)	O7-N2-O6	124.64(16)
O9-C15-C16	107.69(13)	O7-N2-C12	117.45(17)
O9-C15-C14	108.43(13)	O6-N2-C12	117.89(15)
C16-C15-C14	109.02(14)	C7-O1-C1	117.18(13)
O9-C15-H15	110.5	C14-O2-C2	116.51(13)
C16-C15-H15	110.5	C22-O9-C15	115.06(14)
C14-C15-H15	110.5		
C17-C16-C21	119.86(17)		
C17-C16-C15	120.16(16)		
C21-C16-C15	119.95(16)		
C16-C17-C18	119.87(17)		
C16-C17-H17	120.1		
C18-C17-H17	120.1		
C19-C18-C17	119.98(17)		
C19-C18-H18	120.0		
C17-C18-H18	120.0		
C18-C19-C20	120.25(17)		
C18-C19-H19	119.9		
C20-C19-H19	119.9		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4: Anisotropic displacement parameters (\AA^2).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	0.0291(9)	0.0304(9)	0.0345(9)	0.0037(7)	0.0041(7)	-0.0008(7)
C2	0.0311(9)	0.0322(9)	0.0344(9)	0.0028(7)	0.0045(7)	-0.0016(7)
C3	0.0425(11)	0.0417(11)	0.0428(10)	0.0099(9)	-0.0043(8)	-0.0066(9)
C4	0.0423(12)	0.0725(15)	0.0458(11)	0.0078(11)	-0.0031(9)	-0.0094(11)
C5	0.076(3)	0.063(2)	0.0447(18)	-0.0012(15)	-0.0063(15)	-0.0209(18)
C5A	0.074(8)	0.116(11)	0.052(6)	0.023(7)	-0.009(5)	0.005(7)
C6	0.0526(14)	0.0838(18)	0.0499(12)	0.0190(13)	0.0025(10)	-0.0173(13)
C7	0.0247(8)	0.0313(8)	0.0327(8)	-0.0004(7)	0.0049(7)	-0.0018(7)
C8	0.0238(8)	0.0338(9)	0.0314(8)	-0.0008(7)	0.0047(6)	-0.0027(7)
C9	0.0260(8)	0.0334(8)	0.0322(8)	-0.0013(7)	0.0064(6)	-0.0032(7)
C10	0.0270(8)	0.0331(9)	0.0379(9)	0.0010(7)	0.0033(7)	-0.0023(7)
C11	0.0277(8)	0.0396(9)	0.0318(8)	0.0020(8)	0.0030(6)	-0.0054(7)
C12	0.0255(8)	0.0392(9)	0.0295(8)	-0.0037(7)	0.0047(7)	-0.0028(7)
C13	0.0246(8)	0.0360(9)	0.0313(8)	-0.0036(7)	0.0027(6)	-0.0015(7)
C14	0.0268(9)	0.0291(9)	0.0364(9)	-0.0012(7)	0.0021(7)	-0.0023(7)
C15	0.0290(9)	0.0278(8)	0.0357(9)	0.0008(7)	0.0049(7)	0.0011(7)
C16	0.0260(8)	0.0306(9)	0.0331(8)	0.0012(7)	0.0084(7)	-0.0011(7)
C17	0.0308(9)	0.0342(9)	0.0342(9)	0.0000(7)	0.0088(7)	0.0002(7)
C18	0.0298(9)	0.0433(10)	0.0365(9)	0.0069(8)	0.0067(7)	0.0038(8)
C19	0.0345(10)	0.0470(11)	0.0296(8)	0.0037(8)	0.0032(7)	-0.0047(8)
C20	0.0387(10)	0.0390(10)	0.0346(9)	-0.0042(8)	0.0046(7)	-0.0038(8)
C21	0.0321(9)	0.0331(9)	0.0394(9)	-0.0013(8)	0.0064(7)	-0.0009(7)
C22	0.0248(8)	0.0426(10)	0.0343(9)	0.0003(8)	0.0055(7)	-0.0008(8)
C23	0.0421(11)	0.0469(12)	0.0464(11)	0.0097(9)	-0.0013(9)	-0.0030(9)

Anhang

N1	0.0362(8)	0.0356(8)	0.0415(8)	0.0068(7)	0.0076(7)	0.0011(7)
N2	0.0285(7)	0.0518(10)	0.0291(8)	-0.0033(7)	0.0040(6)	-0.0020(7)
O1	0.0298(6)	0.0309(6)	0.0319(6)	-0.0001(5)	0.0051(5)	0.0026(5)
O2	0.0278(6)	0.0290(6)	0.0439(7)	0.0038(5)	0.0066(5)	0.0005(5)
O3	0.0338(7)	0.0383(7)	0.0328(6)	0.0004(5)	0.0105(5)	0.0033(5)
O4	0.0653(11)	0.0535(9)	0.0566(9)	0.0099(7)	0.0233(8)	0.0252(8)
O5	0.0474(8)	0.0409(8)	0.0447(7)	0.0097(6)	0.0004(6)	0.0023(6)
O6	0.0385(7)	0.0481(8)	0.0369(7)	-0.0086(6)	0.0045(5)	0.0048(6)
O7	0.0467(8)	0.0674(9)	0.0325(7)	0.0054(7)	0.0123(6)	0.0058(7)
O8	0.0329(7)	0.0298(6)	0.0451(7)	0.0023(5)	0.0103(5)	0.0030(5)
O9	0.0282(6)	0.0355(7)	0.0335(6)	0.0019(5)	0.0029(5)	-0.0034(5)
O10	0.0296(7)	0.0423(8)	0.0402(7)	-0.0030(6)	0.0011(5)	-0.0040(6)

Table 5: Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2).

	x	y	z	U(eq)	Occupancy
H1A	-0.1009	-0.3980	0.2605	0.038	1
H1B	-0.1545	-0.2347	0.2898	0.038	1
H2	-0.0652	0.0563	0.3166	0.039	1
H3	-0.0039	-0.4025	0.3493	0.053	1
H4A	0.0785	-0.2329	0.4293	0.066	0.749(9)
H4B	0.0885	-0.1204	0.3654	0.066	0.749(9)
H4C	0.0866	-0.1223	0.3650	0.066	0.251(9)
H4D	0.0449	0.0337	0.4039	0.066	0.251(9)
H5A	0.0164	0.1057	0.4489	0.096	0.749(9)
H5B	0.0315	0.2187	0.3864	0.096	0.749(9)
H5C	0.0973	0.1620	0.4421	0.096	0.749(9)
H5A1	0.1373	-0.1127	0.4613	0.125	0.251(9)
H5A2	0.1127	-0.3739	0.4391	0.125	0.251(9)
H5A3	0.0665	-0.2249	0.4789	0.125	0.251(9)
H6A	-0.0839	-0.1103	0.4158	0.095	1
H6B	-0.0441	-0.3472	0.4432	0.095	1

Anhang

H6C	-0.1094	-0.3593	0.3849	0.095	1
H9	-0.2510	0.4654	0.1672	0.037	1
H11	-0.2228	0.4818	-0.0105	0.040	1
H13	-0.1345	-0.0499	0.1036	0.037	1
H15	0.0831	-0.0029	0.1885	0.037	1
H17	0.1895	-0.1428	0.2527	0.039	1
H18	0.2867	-0.1025	0.3363	0.044	1
H19	0.2965	0.2334	0.3980	0.045	1
H20	0.2097	0.5305	0.3769	0.045	1
H21	0.1124	0.4911	0.2940	0.042	1
H23A	-0.0219	0.5609	0.0528	0.070	1
H23B	0.0609	0.6188	0.0811	0.070	1
H23C	-0.0003	0.6894	0.1183	0.070	1

Table 6: Torsion angles [°].

O1-C1-C2-O2	-53.00(18)
O1-C1-C2-C3	-170.17(15)
O2-C2-C3-C6	178.51(18)
C1-C2-C3-C6	-63.5(2)
O2-C2-C3-C4	53.4(2)
C1-C2-C3-C4	171.40(18)
C6-C3-C4-C5A	55.2(8)
C2-C3-C4-C5A	179.3(8)
C6-C3-C4-C5	-59.9(3)
C2-C3-C4-C5	64.2(3)
O3-C7-C8-C13	179.67(17)
O1-C7-C8-C13	-0.7(2)
O3-C7-C8-C9	0.3(3)
O1-C7-C8-C9	-179.98(14)
C13-C8-C9-C10	0.6(2)
C7-C8-C9-C10	179.89(15)
C8-C9-C10-C11	-1.2(3)

Anhang

C8-C9-C10-N1	178.28(15)
C9-C10-C11-C12	1.1(3)
N1-C10-C11-C12	-178.44(15)
C10-C11-C12-C13	-0.3(3)
C10-C11-C12-N2	178.82(15)
C11-C12-C13-C8	-0.3(3)
N2-C12-C13-C8	-179.41(16)
C9-C8-C13-C12	0.2(2)
C7-C8-C13-C12	-179.15(15)
O8-C14-C15-O9	-13.1(2)
O2-C14-C15-O9	170.04(13)
O8-C14-C15-C16	103.9(2)
O2-C14-C15-C16	-72.98(17)
O9-C15-C16-C17	-127.95(16)
C14-C15-C16-C17	114.60(18)
O9-C15-C16-C21	53.9(2)
C14-C15-C16-C21	-63.6(2)
C21-C16-C17-C18	0.2(3)
C15-C16-C17-C18	-177.97(15)
C16-C17-C18-C19	-0.2(3)
C17-C18-C19-C20	0.0(3)
C18-C19-C20-C21	0.1(3)
C19-C20-C21-C16	-0.1(3)
C17-C16-C21-C20	0.0(3)
C15-C16-C21-C20	178.14(16)
C11-C10-N1-O4	176.25(18)
C9-C10-N1-O4	-3.3(2)
C11-C10-N1-O5	-5.1(2)
C9-C10-N1-O5	175.36(16)
C11-C12-N2-O7	14.0(2)
C13-C12-N2-O7	-166.84(16)
C11-C12-N2-O6	-164.73(15)
C13-C12-N2-O6	14.4(2)
O3-C7-O1-C1	-6.8(2)
C8-C7-O1-C1	173.55(13)

Anhang

C2-C1-O1-C7	-78.69(18)
O8-C14-O2-C2	-8.5(3)
C15-C14-O2-C2	168.26(13)
C1-C2-O2-C14	100.11(17)
C3-C2-O2-C14	-139.08(16)
O10-C22-O9-C15	-7.8(2)
C23-C22-O9-C15	171.42(15)
C16-C15-O9-C22	173.54(13)
C14-C15-O9-C22	-68.62(17)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

7.1.5 Kristallstrukturdaten des Sulfons 71

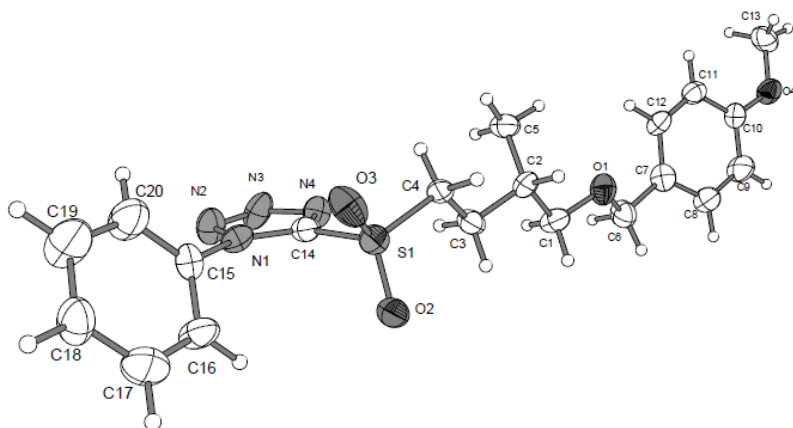


Abb. 17: Kristallstrukturbild des Sulfons **71**.

Der Kristall war verzwillingt. Die Struktur wurde mit den Daten einer Domäne verfeinert.

Habitus, colour	needle, colourless	
Crystal size	0.30 x 0.07 x 0.03 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 21.767(3) Å	α = 90°.
	b = 4.7824(3) Å	β = 111.038(9)°.
	c = 20.950(2) Å	γ = 90°.
Volume	2035.4(4) Å ³	
Cell determination	1989 peaks with Theta 1.9 to 25°.	
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₄ S ₁	
Formula weight	416.49	
Density (calculated)	1.359 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.194 mm ⁻¹	
F(000)	880	
Data collection:		

Anhang

Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	4.42 to 25.00°.
Index ranges	-25<=h<=25, -5<=k<=5, -24<=l<=21
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected	3300
Independent reflections	2233 [R(int) = 0.1326]
Completeness to theta = 25.00°	70.2 % (one twin domain)
Observed reflections	1036[$I > 2(I)$]
Reflections used for refinement	2233
Extinction coefficient	X = 0.0069(17)
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0214 and 0.9617
Flack parameter (absolute struct.)	0.09(18)
Largest diff. peak and hole	0.131 and -0.135 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Calculated positions, riding model
Programs used	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) Diamond 3.1, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	2233 / 1 / 265
Goodness-of-fit on F ²	0.660
R index (all data)	wR2 = 0.1017
R index conventional [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0493

Anhang

Table 2: Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2).
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)	Occupancy
C1	0.3346(5)	0.5600(17)	0.3485(4)	0.041(2)	1
C2	0.3560(5)	0.3544(16)	0.4080(4)	0.038(2)	1
C3	0.3481(5)	0.4873(13)	0.4712(4)	0.037(2)	1
C4	0.3587(4)	0.2846(15)	0.5268(4)	0.033(2)	1
C5	0.4251(5)	0.2602(15)	0.4224(4)	0.040(2)	1
C6	0.3260(5)	0.6078(16)	0.2344(3)	0.045(2)	1
C7	0.3393(5)	0.4626(14)	0.1778(4)	0.039(2)	1
C8	0.2984(6)	0.5143(17)	0.1107(4)	0.045(2)	1
C9	0.3113(5)	0.392(2)	0.0560(3)	0.050(2)	1
C10	0.3614(5)	0.1968(16)	0.0689(3)	0.036(2)	1
C11	0.4001(5)	0.1394(15)	0.1356(4)	0.038(2)	1
C12	0.3880(5)	0.2673(17)	0.1881(4)	0.038(2)	1
C13	0.4193(5)	-0.107(2)	0.0223(4)	0.051(2)	1
C14	0.4096(4)	0.6114(14)	0.6451(3)	0.0315(19)	1
C15	0.4012(4)	0.6071(15)	0.7628(3)	0.036(2)	1
C16	0.3368(5)	0.6889(16)	0.7542(4)	0.042(2)	1
C17	0.3105(5)	0.6285(18)	0.8030(4)	0.051(2)	1
C18	0.3484(6)	0.4960(17)	0.8606(4)	0.049(3)	1
C19	0.4139(6)	0.424(2)	0.8702(4)	0.061(3)	1
C20	0.4393(7)	0.4839(17)	0.8202(4)	0.056(3)	1
N1	0.4283(4)	0.6745(11)	0.7117(3)	0.0318(15)	1
N2	0.4817(4)	0.8361(13)	0.7269(3)	0.044(2)	1
N3	0.4955(4)	0.8674(17)	0.6723(3)	0.051(2)	1
N4	0.4500(4)	0.7271(12)	0.6187(3)	0.0375(18)	1
O1	0.3366(3)	0.4200(13)	0.2903(2)	0.0456(15)	1
O2	0.2835(3)	0.5779(10)	0.5754(2)	0.0402(15)	1
O3	0.3422(3)	0.1703(10)	0.6420(3)	0.0459(16)	1
O4	0.3685(3)	0.0869(12)	0.0124(2)	0.0443(16)	1

Anhang

S1	0.34024(11)	0.3991(3)	0.59785(9)	0.0332(5)	1
----	-------------	-----------	------------	-----------	---

Table 3: Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C1-O1	1.405(10)
C1-C2	1.524(11)
C1-H1A	0.9900
C1-H1B	0.9900
C2-C5	1.493(12)
C2-C3	1.533(11)
C2-H2	1.0000
C3-C4	1.469(10)
C3-H3A	0.9900
C3-H3B	0.9900
C4-S1	1.763(7)
C4-H4A	0.9900
C4-H4B	0.9900
C5-H5A	0.9800
C5-H5B	0.9800
C5-H5C	0.9800
C6-O1	1.428(9)
C6-C7	1.490(10)
C6-H6A	0.9900
C6-H6B	0.9900
C7-C12	1.369(12)
C7-C8	1.389(12)
C8-C9	1.401(12)
C8-H8	0.9500
C9-C10	1.389(13)
C9-H9	0.9500
C10-O4	1.354(10)
C10-C11	1.375(11)
C11-C12	1.365(13)
C11-H11	0.9500
C12-H12	0.9500
C13-O4	1.399(11)

Anhang

C13-H13A	0.9800
C13-H13B	0.9800
C13-H13C	0.9800
C14-N4	1.316(12)
C14-N1	1.340(9)
C14-S1	1.794(9)
C15-C20	1.328(13)
C15-C16	1.404(12)
C15-N1	1.434(10)
C16-C17	1.369(13)
C16-H16	0.9500
C17-C18	1.350(13)
C17-H17	0.9500
C18-C19	1.410(16)
C18-H18	0.9500
C19-C20	1.379(14)
C19-H19	0.9500
C20-H20	0.9500
N1-N2	1.336(10)
N2-N3	1.292(11)
N3-N4	1.375(9)
O2-S1	1.436(6)
O3-S1	1.424(5)
O1-C1-C2	107.8(7)
O1-C1-H1A	110.1
C2-C1-H1A	110.1
O1-C1-H1B	110.1
C2-C1-H1B	110.1
H1A-C1-H1B	108.5
C5-C2-C1	110.5(7)
C5-C2-C3	111.5(7)
C1-C2-C3	110.0(7)
C5-C2-H2	108.2
C1-C2-H2	108.2
C3-C2-H2	108.2

Anhang

C4-C3-C2	112.1(6)
C4-C3-H3A	109.2
C2-C3-H3A	109.2
C4-C3-H3B	109.2
C2-C3-H3B	109.2
H3A-C3-H3B	107.9
C3-C4-S1	116.5(5)
C3-C4-H4A	108.2
S1-C4-H4A	108.2
C3-C4-H4B	108.2
S1-C4-H4B	108.2
H4A-C4-H4B	107.3
C2-C5-H5A	109.5
C2-C5-H5B	109.5
H5A-C5-H5B	109.5
C2-C5-H5C	109.5
H5A-C5-H5C	109.5
H5B-C5-H5C	109.5
O1-C6-C7	109.8(6)
O1-C6-H6A	109.7
C7-C6-H6A	109.7
O1-C6-H6B	109.7
C7-C6-H6B	109.7
H6A-C6-H6B	108.2
C12-C7-C8	117.4(7)
C12-C7-C6	123.6(7)
C8-C7-C6	118.9(9)
C7-C8-C9	120.6(9)
C7-C8-H8	119.7
C9-C8-H8	119.7
C10-C9-C8	119.7(7)
C10-C9-H9	120.1
C8-C9-H9	120.1
O4-C10-C11	126.2(8)
O4-C10-C9	114.9(7)

Anhang

C11-C10-C9	118.9(7)
C12-C11-C10	120.3(9)
C12-C11-H11	119.9
C10-C11-H11	119.9
C11-C12-C7	122.8(7)
C11-C12-H12	118.6
C7-C12-H12	118.6
O4-C13-H13A	109.5
O4-C13-H13B	109.5
H13A-C13-H13B	109.5
O4-C13-H13C	109.5
H13A-C13-H13C	109.5
H13B-C13-H13C	109.5
N4-C14-N1	110.0(7)
N4-C14-S1	124.3(5)
N1-C14-S1	125.6(6)
C20-C15-C16	120.7(8)
C20-C15-N1	119.0(9)
C16-C15-N1	120.1(6)
C17-C16-C15	120.7(8)
C17-C16-H16	119.6
C15-C16-H16	119.6
C18-C17-C16	118.8(11)
C18-C17-H17	120.6
C16-C17-H17	120.6
C17-C18-C19	120.2(8)
C17-C18-H18	119.9
C19-C18-H18	119.9
C20-C19-C18	120.2(9)
C20-C19-H19	119.9
C18-C19-H19	119.9
C15-C20-C19	119.2(12)
C15-C20-H20	120.4
C19-C20-H20	120.4
N2-N1-C14	107.0(6)

Anhang

N2-N1-C15	120.5(6)
C14-N1-C15	132.4(7)
N3-N2-N1	108.3(6)
N2-N3-N4	109.7(7)
C14-N4-N3	104.9(6)
C1-O1-C6	111.4(6)
C10-O4-C13	117.4(6)
O3-S1-O2	119.5(4)
O3-S1-C4	110.4(3)
O2-S1-C4	109.8(3)
O3-S1-C14	104.7(3)
O2-S1-C14	107.3(3)
C4-S1-C14	103.9(4)

Table 4: Anisotropic displacement parameters (\AA^2).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C1	0.035(7)	0.052(5)	0.037(4)	0.011(3)	0.015(4)	0.013(4)
C2	0.023(6)	0.043(5)	0.041(4)	-0.005(3)	0.003(3)	0.000(4)
C3	0.036(7)	0.032(4)	0.044(4)	-0.009(3)	0.015(4)	0.002(3)
C4	0.014(6)	0.044(4)	0.040(4)	-0.013(3)	0.008(4)	0.002(3)
C5	0.042(7)	0.040(4)	0.042(4)	0.005(3)	0.019(4)	0.012(4)
C6	0.055(7)	0.044(5)	0.034(4)	0.000(3)	0.015(4)	0.003(4)

Table 6: Torsion angles [$^{\circ}$].

O1-C1-C2-C5	62.0(10)
O1-C1-C2-C3	-174.4(8)
C5-C2-C3-C4	-65.5(10)
C1-C2-C3-C4	171.5(8)
C2-C3-C4-S1	-171.8(7)
O1-C6-C7-C12	-35.9(12)
O1-C6-C7-C8	140.4(8)
C12-C7-C8-C9	-6.6(14)
C6-C7-C8-C9	176.9(9)
C7-C8-C9-C10	6.4(15)
C8-C9-C10-O4	178.4(9)
C8-C9-C10-C11	-3.9(15)
O4-C10-C11-C12	179.3(8)
C9-C10-C11-C12	1.9(13)
C10-C11-C12-C7	-2.3(14)
C8-C7-C12-C11	4.7(14)
C6-C7-C12-C11	-179.0(9)
C20-C15-C16-C17	-4.0(12)
N1-C15-C16-C17	-179.3(7)
C15-C16-C17-C18	2.0(12)
C16-C17-C18-C19	0.6(13)
C17-C18-C19-C20	-1.3(15)
C16-C15-C20-C19	3.2(13)
N1-C15-C20-C19	178.6(8)
C18-C19-C20-C15	-0.6(15)
N4-C14-N1-N2	0.5(9)
S1-C14-N1-N2	-179.9(6)
N4-C14-N1-C15	178.7(8)
S1-C14-N1-C15	-1.7(11)
C20-C15-N1-N2	-56.7(10)
C16-C15-N1-N2	118.7(9)
C20-C15-N1-C14	125.3(9)

Anhang

C16-C15-N1-C14	-59.3(11)
C14-N1-N2-N3	-0.8(10)
C15-N1-N2-N3	-179.3(8)
N1-N2-N3-N4	0.8(10)
N1-C14-N4-N3	0.0(9)
S1-C14-N4-N3	-179.6(6)
N2-N3-N4-C14	-0.5(10)
C2-C1-O1-C6	-172.0(7)
C7-C6-O1-C1	170.7(8)
C11-C10-O4-C13	1.0(13)
C9-C10-O4-C13	178.5(9)
C3-C4-S1-O3	170.4(7)
C3-C4-S1-O2	36.7(8)
C3-C4-S1-C14	-77.8(7)
N4-C14-S1-O3	137.0(7)
N1-C14-S1-O3	-42.6(7)
N4-C14-S1-O2	-95.1(8)
N1-C14-S1-O2	85.4(6)
N4-C14-S1-C4	21.2(8)
N1-C14-S1-C4	-158.4(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

7.1.6 Kristallstrukturdaten des Esters 140

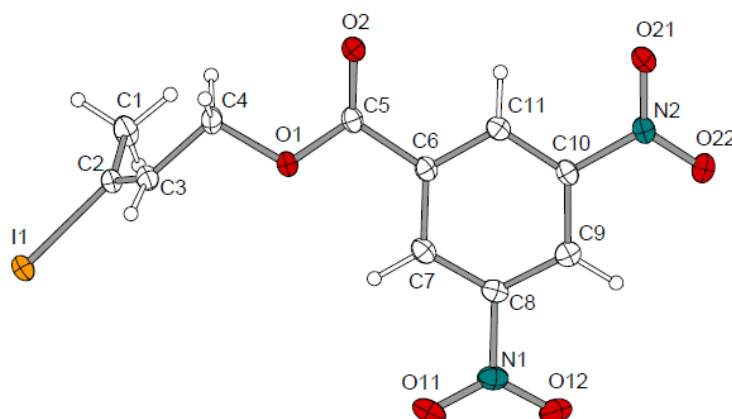


Abb. 18: Kristallstrukturbild vdes Esters **140**.

Empirical formula	$C_{11} H_9 I_1 N_2 O_6$	
Formula weight	392.10	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 12.2471(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 4.5403(1)$ Å	$\beta = 102.078(4)^\circ$.
	$c = 23.6378(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$1285.30(9)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.026 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.520 mm ⁻¹	
F(000)	760	
Crystal size	$0.50 \times 0.08 \times 0.06$ mm ³	
Theta range for data collection	1.74 to 28.00° .	
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$, $-5 \leq k \leq 5$, $-31 \leq l \leq 31$	

Anhang

Reflections collected	10040
Independent reflections	3070 [R(int) = 0.0328]
Completeness to theta = 28.00°	99.9 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.8430 and 0.5456
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3070 / 0 / 183
Goodness-of-fit on F ²	1.090
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0181, wR2 = 0.0451
R indices (all data)	R1 = 0.0209, wR2 = 0.0456
Extinction coefficient	0.0028(3)
Largest diff. peak and hole	0.600 and -0.554 e.Å ⁻³

Table 2: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	3283(1)	2804(1)	8142(1)	22(1)
N(1)	9350(1)	9361(3)	7792(1)	21(1)
N(2)	12159(1)	6611(3)	9507(1)	18(1)
O(1)	7475(1)	1778(3)	8814(1)	19(1)
O(2)	8760(1)	263(3)	9583(1)	21(1)
O(11)	8451(1)	8824(4)	7475(1)	34(1)
O(12)	9987(1)	11327(3)	7709(1)	26(1)
O(21)	12449(1)	4884(3)	9907(1)	22(1)
O(22)	12735(1)	8640(3)	9393(1)	26(1)
C(1)	4800(1)	3486(4)	9327(1)	22(1)
C(2)	4774(1)	2037(4)	8756(1)	17(1)
C(3)	5559(1)	415(4)	8595(1)	19(1)
C(4)	6660(1)	-237(4)	8983(1)	20(1)
C(5)	8479(1)	1795(4)	9163(1)	16(1)
C(6)	9249(1)	3962(3)	8967(1)	15(1)
C(7)	8924(1)	5612(4)	8464(1)	17(1)
C(8)	9691(2)	7552(3)	8318(1)	17(1)
C(9)	10759(2)	7926(3)	8642(1)	18(1)
C(10)	11039(1)	6232(4)	9138(1)	16(1)
C(11)	10317(1)	4242(3)	9310(1)	16(1)

Table 3: Bond lengths [Å] and angles [°].

I(1)-C(2)	2.1101(17)	O(2)-C(5)-O(1)	125.22(15)
N(1)-O(11)	1.219(2)	O(2)-C(5)-C(6)	122.93(15)
N(1)-O(12)	1.228(2)	O(1)-C(5)-C(6)	111.84(14)
N(1)-C(8)	1.475(2)	C(7)-C(6)-C(11)	120.88(15)
N(2)-O(21)	1.222(2)	C(7)-C(6)-C(5)	122.05(14)
N(2)-O(22)	1.224(2)	C(11)-C(6)-C(5)	117.07(14)
N(2)-C(10)	1.474(2)	C(8)-C(7)-C(6)	117.94(15)
O(1)-C(5)	1.329(2)	C(9)-C(8)-C(7)	123.57(16)
O(1)-C(4)	1.470(2)	C(9)-C(8)-N(1)	117.94(15)
O(2)-C(5)	1.203(2)	C(7)-C(8)-N(1)	118.48(15)
C(1)-C(2)	1.496(2)	C(8)-C(9)-C(10)	116.17(16)
C(2)-C(3)	1.328(2)	C(9)-C(10)-C(11)	123.46(15)
C(3)-C(4)	1.493(2)	C(9)-C(10)-N(2)	118.19(15)
C(5)-C(6)	1.501(2)	C(11)-C(10)-N(2)	118.34(14)
C(6)-C(7)	1.393(2)	C(10)-C(11)-C(6)	117.97(15)
C(6)-C(11)	1.393(2)		
C(7)-C(8)	1.383(2)		
C(8)-C(9)	1.381(3)		
C(9)-C(10)	1.383(2)		
C(10)-C(11)	1.383(2)		
O(11)-N(1)-O(12)	124.71(15)		
O(11)-N(1)-C(8)	117.79(15)		
O(12)-N(1)-C(8)	117.49(14)		
O(21)-N(2)-O(22)	124.52(15)		
O(21)-N(2)-C(10)	117.82(14)		
O(22)-N(2)-C(10)	117.66(14)		
C(5)-O(1)-C(4)	115.33(13)		
C(3)-C(2)-C(1)	128.49(16)		
C(3)-C(2)-I(1)	117.98(13)		
C(1)-C(2)-I(1)	113.53(12)		
C(2)-C(3)-C(4)	123.25(15)		
O(1)-C(4)-C(3)	106.66(13)		

Table 4: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
I(1)	13(1)	29(1)	21(1)	4(1)	-1(1)	-1(1)
N(1)	24(1)	22(1)	17(1)	2(1)	6(1)	6(1)
N(2)	15(1)	19(1)	19(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
O(1)	13(1)	23(1)	20(1)	3(1)	1(1)	-2(1)
O(2)	15(1)	24(1)	22(1)	5(1)	1(1)	0(1)
O(11)	29(1)	44(1)	24(1)	10(1)	-6(1)	1(1)
O(12)	31(1)	26(1)	23(1)	7(1)	9(1)	2(1)
O(21)	16(1)	25(1)	23(1)	4(1)	-1(1)	0(1)
O(22)	21(1)	27(1)	29(1)	3(1)	3(1)	-8(1)
C(1)	17(1)	28(1)	21(1)	-6(1)	2(1)	-1(1)
C(2)	14(1)	19(1)	17(1)	1(1)	0(1)	-3(1)
C(3)	15(1)	23(1)	17(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C(4)	13(1)	22(1)	24(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
C(5)	12(1)	17(1)	18(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
C(6)	13(1)	16(1)	16(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
C(7)	15(1)	19(1)	16(1)	-3(1)	2(1)	3(1)
C(8)	19(1)	18(1)	14(1)	0(1)	3(1)	4(1)
C(9)	19(1)	17(1)	18(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C(10)	13(1)	17(1)	17(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(11)	15(1)	16(1)	15(1)	-1(1)	3(1)	2(1)

Table 5: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5534	3184	9580	33
H(1B)	4222	2623	9506	33
H(1C)	4661	5602	9268	33
H(3)	5413	-370	8214	22
H(4A)	6620	86	9393	24
H(4B)	6877	-2310	8937	24
H(7)	8198	5411	8227	20
H(9)	11271	9270	8532	21
H(11)	10543	3102	9652	19

Curriculum vitae

Persönliche Daten

Name: Markus Thiele
Geburtsdaten: 05.11.1980 in Fritzlar
Anschrift: Am Struthteich 9
34582 Dillich
Telefon: 0151-55829730
E-Mail: thiele.neo@googlemail.com
Familienstand: ledig

Schulbildung

08/87 – 07/91 Osterbach-Grundschule, Homberg/Efze
08/91 – 06/00 Theodor-Heuss-Gymnasium, Homberg/Efze
Abschluss: Abitur (Note 2.1)

Wehrdienst

09/00 – 10/00 Sanitätsregiment 21, Rennerod
(Grundwehrdienst)
10/00 – 11/00 Raketenartilleriebataillon 350, Montabaur
(Sanitätslehrgang 1)
12/00 – 06/01 Panzergrenadierbataillon 152, Schwarzenborn
(Dienst als Sanitäter)

Studium

10/01 – 10/03 Grundstudium Chemie, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg Vordiplom (Note 1.9)

Curriculum vitae

10/03 – 01/07

Hauptstudium Chemie, Fachbereich Chemie,
Philipps-Universität Marburg Diplomarbeit in der
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ulrich Koert
Abschluss: Diplom-Chemiker (Note 1.3)

Promotionsstudium

12/06 – 07/11

Promotionsstudium , Fachbereich Chemie,
Philipps-Universität Marburg Promotionsarbeit in der
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ulrich Koert
Promotionsthematik: "Synthese der C2-, C7-Seitenketten
und des Dibenzofurans des Naturstoffs Fulcinerosid"
Abschluss: Dr. rer. nat. (Note 1.3)